

S/N 10/822,861
Group 3742
10 714

Requested Patent: WO03007080A1

Title: METHOD FOR FORMING FINE PATTERN ;

Abstracted Patent: EP1413927 ;

Publication Date: 2004-04-28 ;

Inventor(s):

WATANABE HIROYUKI (JP); ITANI TOSHIRO (JP); ARAKI TAKAYUKI (JP);
ISHIKAWA TAKUJI (JP); TORIUMI MINORU (JP); YAMAZAKI TAMIO (JP) ;

Applicant(s): DAIKIN IND LTD (JP); SEMICONDUCTOR LEADING EDGE TEC (JP) ;

Application Number: EP20020746013 20020712 ;

Priority Number(s):

WO2002JP07113 20020712; JP20010212696 20010712; JP20010280463 20010914
;

IPC Classification: G03F7/039; H01L21/027 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003)

PCT

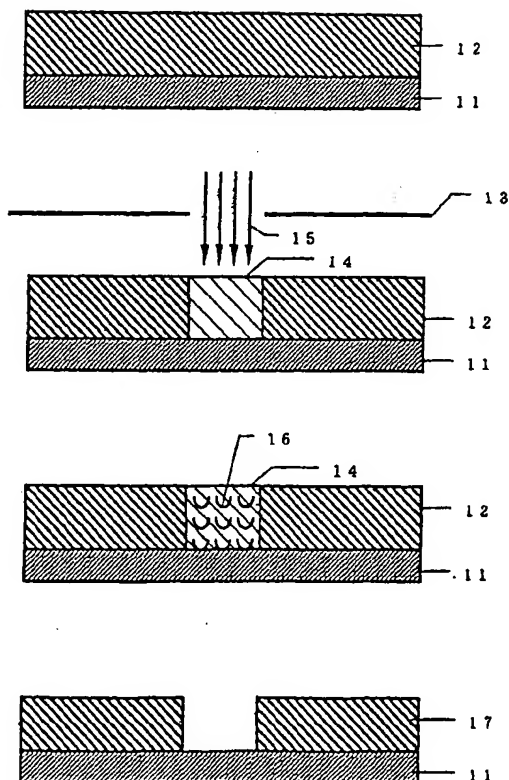
(10) 国際公開番号
WO 03/007080 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027 (JP). ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市北区 中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07113
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-212696 2001 年 7 月 12 日 (12.07.2001) JP
特願2001-280463 2001 年 9 月 14 日 (14.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社半導体先端テクノロジーズ (SEMICONDUCTOR LEADING EDGE TECHNOLOGIES, INC.) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県 つくば市 小野川 1 6 番地 1 Ibaraki
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鳥海 実 (TORI-UMI, Minoru) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県 つくば市 小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP). 山崎 民雄 (YAMAZAKI, Tamio) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県 つくば市 小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP). 渡辺 裕之 (WATANABE, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県 つくば市 小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP). 井谷 俊郎 (ITANI, Toshiro) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県 つくば市 小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP). 荒木 孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 石川 卓司 (ISHIKAWA, Takuji)

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING FINE PATTERN

(54) 発明の名称: 微細パターン形成方法



(57) Abstract: A method for forming a fine pattern which comprises a step of forming a photosensitive layer on a substrate or a predetermined layer on a substrate by the use of a photosensitive composition comprising a compound capable of producing an acid through the irradiation thereof with a light and a fluorine-containing polymer containing a norbornene derivative unit having an OH group or a functional group capable of converting to an OH group by the action of an acid, an exposure step of selectively irradiating a predetermined region of the above photosensitive layer with an energy ray, a step of treating with heat the photosensitive layer after exposure, and a step of subjecting the photosensitive layer after heat treatment to a development treatment to remove selectively an exposed portion or an unexposed portion of the photosensitive layer. The method is advantageous in that it uses as a resist a photosensitive composition comprising a material exhibiting high transparency with respect to an exposure light of a short wave length, such as F₂ excimer laser, and having high practical utility.

[続葉有]



[JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号
ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 2 号
NSビル Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(57) 要約:

F₂エキシマーレーザー光のような短波長の露光光に対して透明性の高い材料を用いて実用性の高い感光性組成物をレジストとして用いた微細パターン形成方法を提供する。該微細レジストパターン形成方法は、基板あるいは基板上の所定の層の上に、少なくとも、光の照射により酸を発生する化合物と、OH基または酸によりOH基に変化し得る官能基を有するノルボルネン誘導体単位含有含フッ素重合体とを含む感光性組成物を用いて感光性層を形成する工程と、前記感光性層の所定の領域に選択的にエネルギー線を照射して露光する工程と、前記露光後の感光性層を熱処理する工程と、前記熱処理後の感光性層を現像処理して、前記感光性層の露光部分または未露光部分を選択的に除去して微細レジストパターンを形成する工程とを含むことを特徴とする。

明 細 書

微細パターン形成方法

技術分野

本発明は、半導体装置の製造等における微細パターンの形成方法に関するものである。

背景技術

半導体集積回路をはじめとする各種の電子部品は超微細加工が必要とされ、その加工技術にはレジストが広く用いられている。また、電子部品の多機能化、高密度化に伴い、形成されるレジストパターンの超微細化が求められている。こうした超微細化パターンの加工に用いられるレジストとしては、例えば、特開昭63-27829号公報などに開示されているような化学増幅型レジストが挙げられる。

この化学増幅型レジストは、ポジ型とネガ型とに大別することができる。

ポジ型の化学増幅型レジストは、例えばアルカリ可溶性樹脂と可溶性抑止剤と酸発生剤との3成分、またはアルカリ可溶性樹脂に溶解抑止効果を有する基（溶解抑止基）を導入したものと酸発生剤との2成分を含有する組成物であり、未露光の状態では、溶解抑止基によってアルカリ現象液への溶解性が抑えられている。

基板上に形成されたレジスト膜に光、X線または高エネルギー電子線等を照射すると、露光部においては酸発生剤が分解して酸が発生し、さらに、露光後加熱処理を施すことにより、この酸が触媒として作用して溶解抑止剤が分解される。したがって、溶解抑止剤が分解された露光部を現像液で溶解除去することによって、所定のパターンを形成することができる。

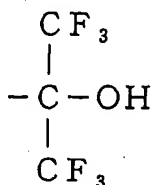
一方、ネガ型の化学増幅型レジストは、例えば、酸発生剤と酸によって架橋する置換基を有する化合物と、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂とを含む組成物である。ネガ型の場合も前述のポジ型の場合と同様に、基板上に形成されたレジスト膜に光、X線または高エネルギー電子線等を照射すると、露光部分では、酸発生剤から酸が発生する。引き続いて露光後加熱処理を施すことによって、この酸が架橋を促進するので露光部分のアルカリ可溶性が低下する。したがって、現像処理を行なうことにより、こうして架橋した露光部分が残存し、未露光部分が溶解除去されてパターンが形成される。

こうしたレジストを用いてパターンを形成する際の露光装置としては、通常ステッパーと呼ばれる縮小投影型露光装置が一般に用いられる。近年の電子部品の多機能化、高密度化の飛躍的な進行に伴って、より微細な回路が要求されるので、形成されるパターンの微細化が必要となってきた。

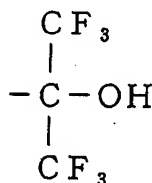
前述したような露光装置では、光学像を基板に投影して加工が行なわれるため、その解像性の限界は露光に用いる光の波長に依存している。より微細な加工を行なうために露光に用いる光源の短波長化が進んでおり、来るべきギガビットメモリ時代以降のデバイスの製造には、波長157nmのF₂レーザーを光源とすることが主流となるのは必須である。したがって、F₂レーザーを露光光源として用いて、微細パターンの形成可能な化学増幅型レジストの開発が開始されている。

しかしながら、従来のレジストに用いられてきた材料は波長157nmのF₂レーザー光に対する吸収が大きく、かかる材料を用いた感光性組成物の露光にF₂レーザー光を用いた場合には、露光光がレジストの基部まで十分な量到達しないため、基板上に形成された感光性組成物の深さ方向に均一な露光ができず、解像性を高めることが困難であった。

最近のノルボルネン骨格を有するフッ素重合体を用いたF₂レーザー用レジストの研究報告 (J. Photopolym. Sci. Technol., Vol. 14, No. 4 (2001) 603-612) において、

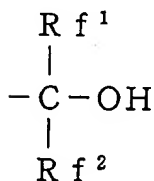


基を有する含フッ素ノルボルネン骨格がいくつか提案されているが、直接



基がノルボルネン骨格に結合し、かつノルボルネン骨格中にフッ素原子またはフルオロアルキル基を導入した例はない。

本発明者らは、



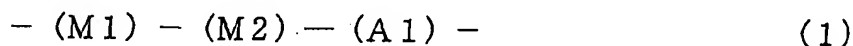
〈式中、Rf¹、Rf²は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基〉基をノルボルネン骨格中に直接導入することによって、耐ドライエッチング性の向上がより一層図れること、さらにノルボルネン骨格中にフッ素原子を導入することによって透明性がより一層向上することを見出した。

本発明は、このような従来の課題を解決するために新たな知見に基づいてなされたもので、F₂エキシマーレーザー光のような短波長の露光光に

対して透明性の高い材料を用いて実用性の高い感光性組成物をレジストとして用いた微細パターン形成方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

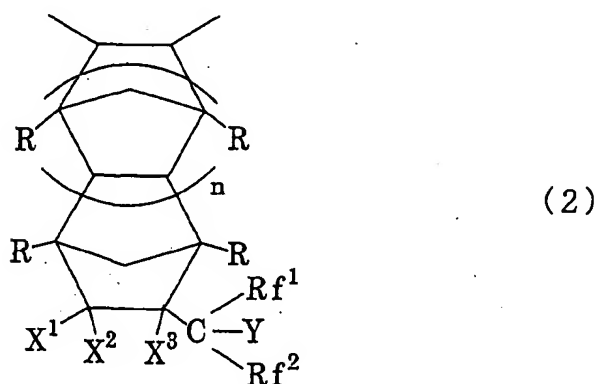
本発明は、基板あるいは基板上の所定の層の上に、少なくとも光の照射により酸を発生する化合物と、酸によって分解する成分とを含む感光性層を形成する工程と、前記感光性層の所定の領域に選択的にエネルギー線を照射して露光する工程と、前記露光後の感光性層を熱処理する工程と、前記熱処理後の感光性層を現像処理して、前記感光性層の露光部分または未露光部分を選択的に除去して微細パターンを形成する工程とを含む微細レジストパターン形成方法に関し、酸により分解する成分が含フッ素重合体であって、該含フッ素重合体が式（１）：



（式中、

構造単位M1が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位M2は、式（２）：



（式中、 Rf^1 、 Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；YはOH

基または酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基； X^1 、 X^2 、 X^3 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なりHまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；ただし、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基である）で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、

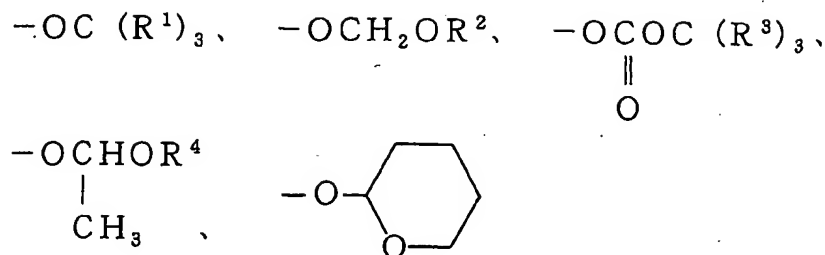
構造単位A1は、構造単位M1およびM2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)

で示され、 $M1 + M2 = 100$ モル%としたとき、 $M1 / M2$ が $99 / 1 \sim 30 / 70$ モル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位A1を0～98モル%含む数平均分子量が $500 \sim 1000000$ の含フッ素重合体であることを特徴とするものである。

前記含フッ素重合体において、構造単位M1は、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体から得られた構造単位であることが好ましい。

また構造単位M2が、式(2)における X^1 および X^2 がH、 X^3 がFまたはCF₃である含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であるか、式(2)における X^1 および X^2 がF、 X^3 がFまたはCF₃である含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であるか、式(2)におけるRf¹およびRf²がCF₃である含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であることが好ましい。

さらには、酸解離性官能基Yが、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1～5 のアルキル基) で示される基であることが好ましい。

本発明の微細レジストパターン形成方法においては、エネルギー線として F_2 エキシマーレーザー光を用いるのが好ましい。

本発明の微細レジストパターン形成方法においては、エネルギー線として ArF エキシマーレーザー光を用いるのが好ましい。

本発明の微細レジストパターン形成方法においては、エネルギー線として KrF エキシマーレーザー光を用いるのが好ましい。

本発明の微細レジストパターン形成方法においては、エネルギー線として高エネルギー電子線を用いるのが好ましい。

本発明の微細レジストパターン形成方法においては、エネルギー線として高エネルギーイオンビームを用いるのが好ましい。

本発明の微細レジストパターン形成方法においては、エネルギー線としてエックス線を用いるのが好ましい。

本発明はさらに、基板あるいは基板上の所定の層の上に、上記のいずれかの方法により微細レジストパターンを形成したあと、この微細レジストパターンを介して前記基板あるいは前記所定の層をエッチングすることにより所望の回路パターンを形成する工程を含むことを特徴とする微細回路パターン形成方法に関するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の微細パターン形成方法を工程に沿って示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の前提となる化学増幅型レジストには、ポジ型とネガ型とがある。

ポジ型の化学増幅型レジストには、例えば、アルカリ可溶性樹脂と、可溶性抑止剤と、酸発生剤との 3 成分を含む組成物がある。あるいは、アルカリ可溶性樹脂に溶解抑止効果を有する基（溶解抑止基）を導入したものと、酸発生剤との 2 成分を含有する組成物がある。このようなポジ型の化学増幅型レジストでは、未露光の状態では、可溶性抑止剤（または溶解抑止基）によってアルカリ現象液への溶解性が抑えられている。

本発明はこのような感光性組成物に、精細な微小パターン形成のために、 F_2 エキシマーレーザー光のような短波長の露光光に対して透明性の高い選択された材料を含むことを基本とするものである。

以下に、まず本発明における透明性の高い高分子材料について説明する。

本発明の微細パターン形成方法に用いる感光性組成物（感光性樹脂）は、前記特定の含フッ素重合体を用いることが特徴である。

この含フッ素共重合体は、構造単位 M2 中の OH 基または酸解離性官能基である官能基 Y を有する単量体の構造単位を必須成分として有するもので、酸解離性官能基の場合は、酸の作用によって M2 中の酸解離性官能基が OH 基に変換され、重合体にアルカリ水溶液（現像液）に対する溶解性を付与するものである。

これは、M2 の構造を選択することによって、共重合性も良好で、酸解離性官能基をポリマー中に高濃度に導入でき酸解離後のアルカリ水溶液（現像液）溶解性を良好に出来る点で好ましい。

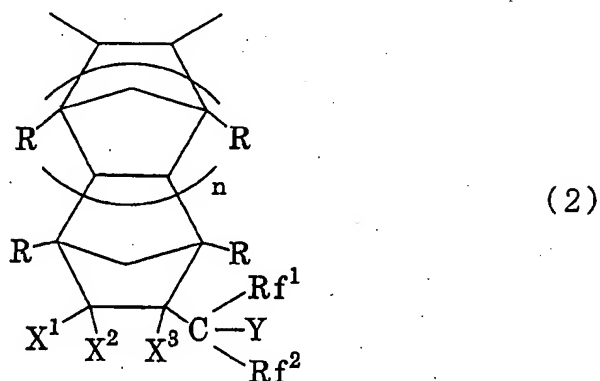
式(1)の含フッ素重合体において、構造単位M1は含フッ素エチレン性単量体からなるもので共重合体に良好な透明性、特に短波長の紫外線(たとえば157nm)に対する透明性を向上させる効果を与えうる点で好ましい。

構造単位M1を構成する単量体として具体的には、

$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCI}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CFH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ などが挙げられる。

なかでも、共重合性が良好でかつ透明性を付与する効果が高い点で、テトラフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)、クロロトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CFCI}$)が好ましく、さらに透明性に特に優れる点からテトラフルオロエチレンが好ましい。

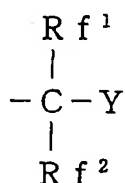
式(1)の含フッ素重合体において、構造単位M2は、式(2)：



(式中、 Rf^1 、 Rf^2 は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；YはOH基または酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基； X^1 、 X^2 、 X^3 は同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なりHまたは炭素数1～10のアルキル

基； n は0～5の整数；ただし、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である）で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位である。

つまり、本発明におけるノルボルネン誘導体に由来する構造単位M2は、



の部位がノルボルネン骨格に直接結合したものであり、さらにその部位が結合した炭素原子またはそれに隣接する炭素原子にフッ素原子またはフルオロアルキル基を導入したものであり、透明性と耐ドライエッチング性を兼ね備えているものである。

式(2)において、 $R f^1$ および $R f^2$ は炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基であり、 $R f^1$ と $R f^2$ は同じであっても異なってもよい。また、 $R f^1$ および $R f^2$ はフッ素原子で置換されているものであるが、その一部が水素原子および/または塩素原子を含んでもよい。

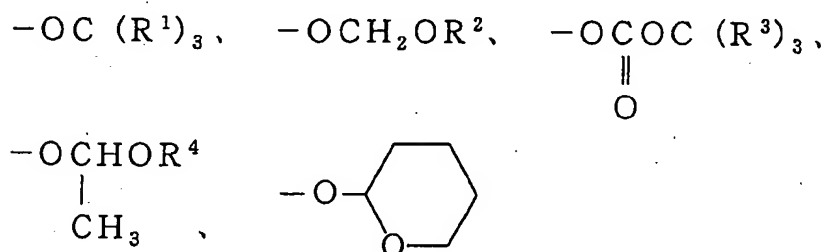
$R f^1$ および $R f^2$ の具体例としては、たとえば CF_3- 、 C_2F_5- 、 C_3F_7- 、 HCF_2CF_2- 、 $ClCF_2CF_2-$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CH_2-$ 、 CF_3CH_2- などがあげられる。これらのうち透明性に優れる点、また官能基Yの酸性度を高める点からパーフルオロアルキル基であることが好ましく、特に CF_3- 、 C_2F_5- または C_3F_7- が好ましい。

式(2)における官能基Yは、OH基または酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基であり、それ自体または解離後のOH基は、

Rf¹ およびRf² の効果により、ポリマーをアルカリ水溶液、具体的には一般に使用されているレジスト用の現像液に可溶化させる機能を有するものである。

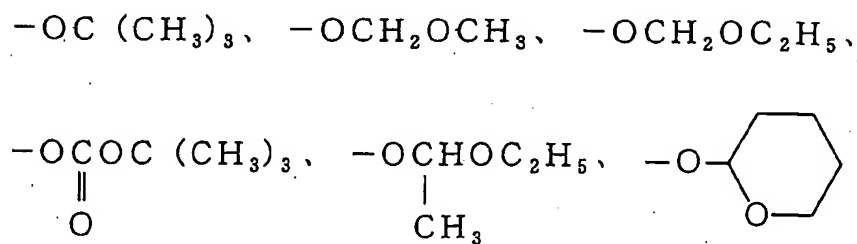
官能基Yが酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基の場合、ポリマーはポジ型のレジストとして利用できるものであり、つまり、酸反応前はアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用によりアルカリ系の現像液に可溶化させることができるのである。

酸解離性基の具体例としては、

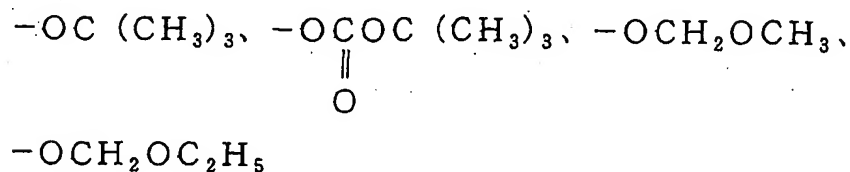


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1～5 のアルキル基) で示される基があげられる。

より具体的には、



が好ましく例示でき、なかでも酸反応性が良好な点で、



が好ましく、さらに透明性が良好な点で、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ が好ましい。

官能基YがOH基である含フッ素重合体は、それ自体、公知の架橋剤と組合わせてネガ型のレジストとして利用できる。

またさらにポジ型レジストでの利用の場合も、OH基を他の酸解離性基、たとえば酸の作用により COOH 基に変化するような官能基と共存させて、現像液に対する溶解性、溶解速度を調整でき、解像度を向上させることができる。

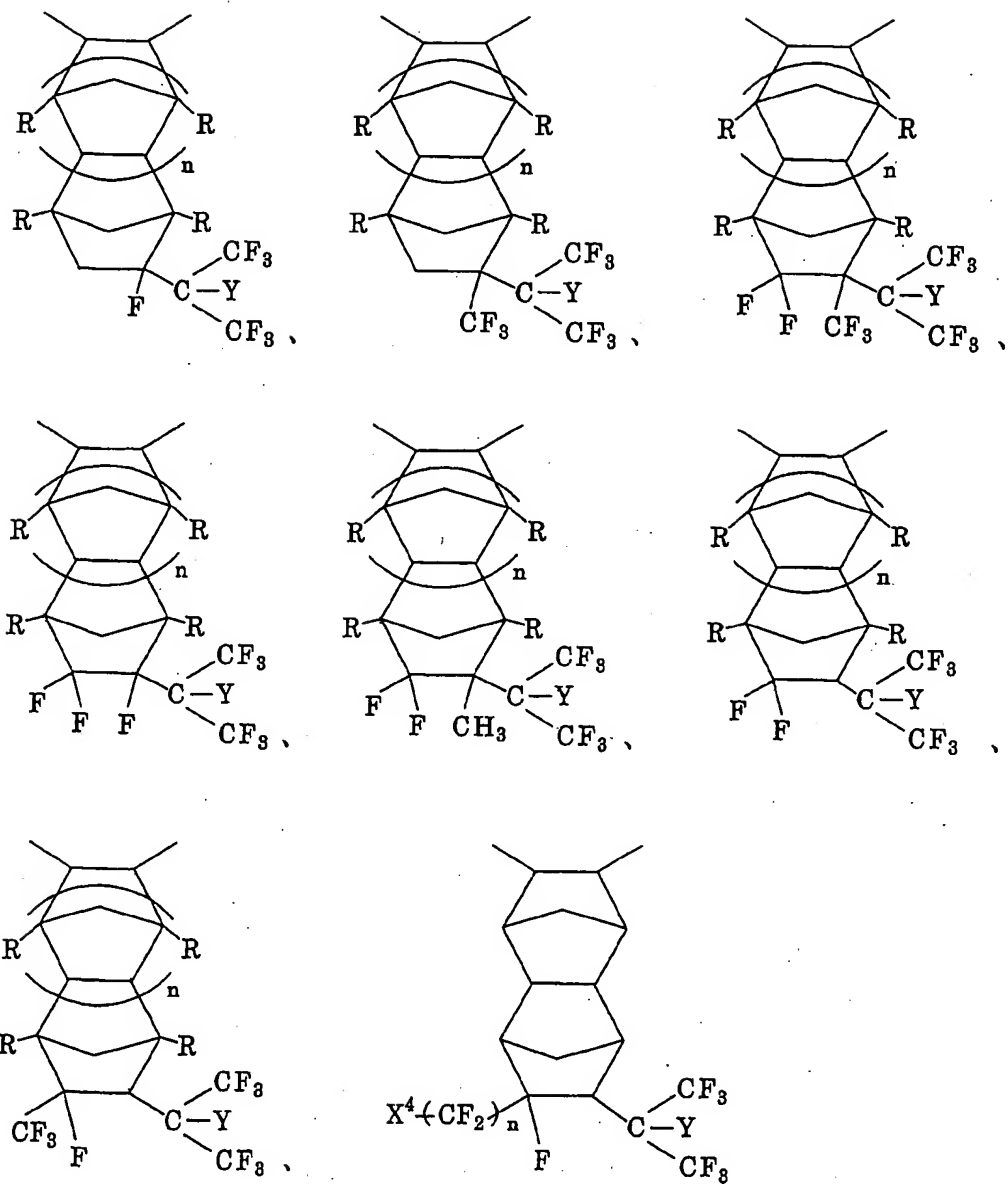
また、OH基の導入により、基材との密着性を改善できる点でも好ましい。

式(2)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 は少なくともいずれか1つにフッ素原子または含フッ素アルキル基を含むものであり、そのことによってポリマー全体の透明性を向上させることができる。

含フッ素アルキル基の場合、炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基から選ばれる。ここでいう含フッ素アルキル基は、アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されているものであり、さらに塩素原子を含んでもよい。

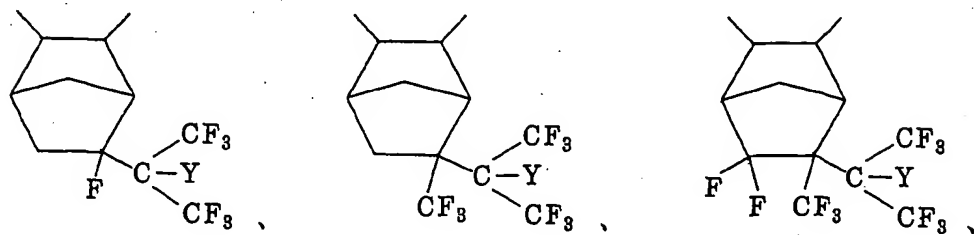
具体的には、たとえば $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_n-$ ($n=1\sim 10$ の整数)、 $\text{Cl}(\text{CF}_2)_n-$ ($n=1\sim 10$ の整数)、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 CF_3CH_2- などがあげられる。

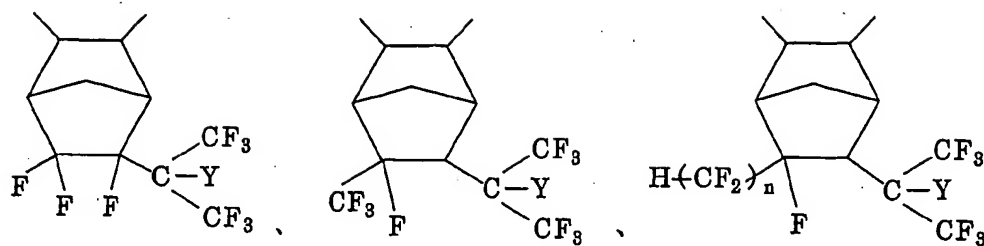
本発明の微細パターン形成法において用いる含フッ素重合体における構造単位M2の具体例としては、たとえば



(X⁴=H、Fまたは Cl、n=1~10)

などがあげられ、より具体的には、

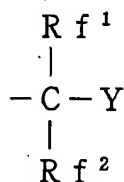




などが好ましくあげられる。

本発明のパターン形成方法に用いる含フッ素重合体は、これまで記載の含フッ素アルコール構造を有する特定の含フッ素ノルボルネン化合物に由来する構造単位を含むことが重要であり、それによって重合体にレジストに必要な真空紫外領域での透明性、耐ドライエッチ性、現像液溶解性を効果的に付与することができる。

つまり、本発明者らは



の構造をノルボルネン化合物に直接結合させること、

更に、式(2)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくともいずれか1つにフッ素原子または含フッ素アルキル基を導入することによって、従来のノルボルネン誘導体に比べ、透明性が大幅に向上することを見いだせた。

また驚くべきことに、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくともいずれか1つにフッ素原子または含フッ素アルキル基を導入すること、特に X^3 にフッ素原子または含フッ素アルキル基を導入することによって、光酸発生剤との反応(YがOH基に変換)後の現像液への溶解性、より詳しくは現像液への溶解速度が大幅に改善されることを見いだせた。

また上記効果と共に耐ドライエッチ性も良好なものとなり好ましいもの

である。

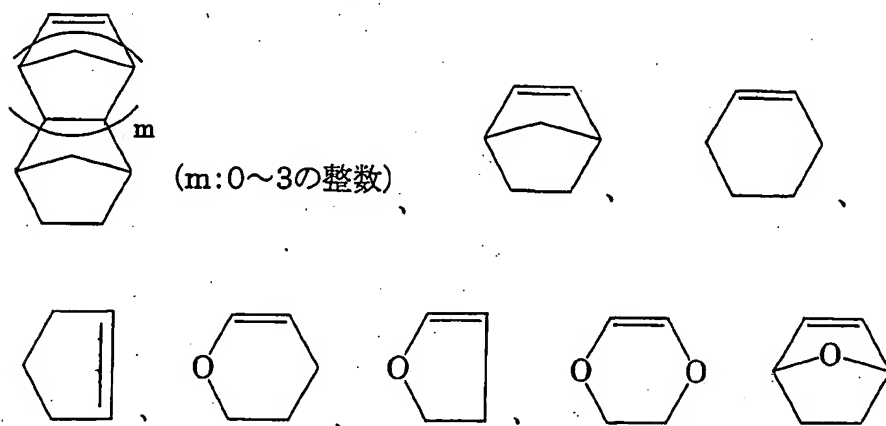
式(1)の含フッ素重合体において、A1はM1およびM2と共重合可能な単量体に由来する構造単位であり、たとえばつぎのA2、A3、A4および/またはA5があげられる。

構造単位A2の例としては、環状の脂肪族不飽和炭化水素からなるもので、上記M1を構成する含フッ素エチレン性単量体と共重合可能なものを選ばれる。これらA2を導入することで、透明性に加えて耐ドライエッチング性を向上させることが出来る点で好ましい。

またさらに、耐ドライエッチング性を低下させずにM2含有比率を調整できる点で好ましい。

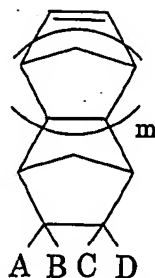
また構造単位A2の水素原子の一部またはすべてをフッ素原子に置換したものであっても良く、重合体にさらなる透明性を付与できる点で好ましい。

構造単位A2を構成する単量体として具体的には



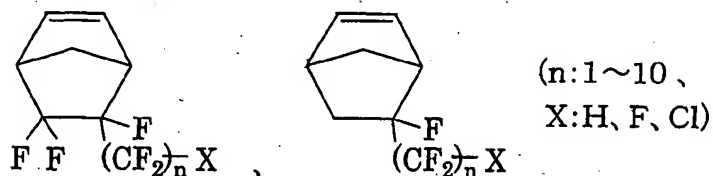
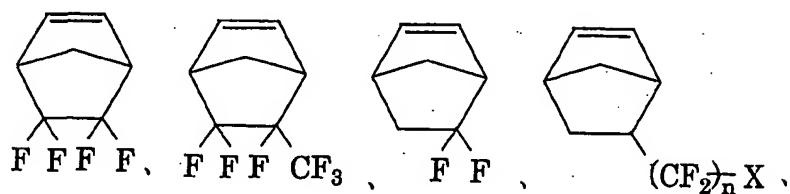
含フッ素脂環式単量体：

式：



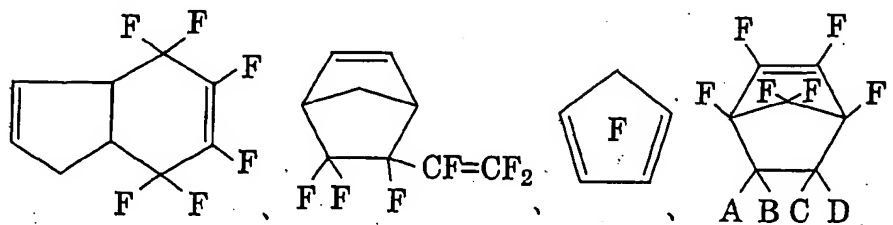
(式中、A、B、CおよびDはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、mは0～3の整数。ただし、A～Dのいずれか1つはフッ素原子を含む)

具体的には、



などがあげられる。

そのほか、



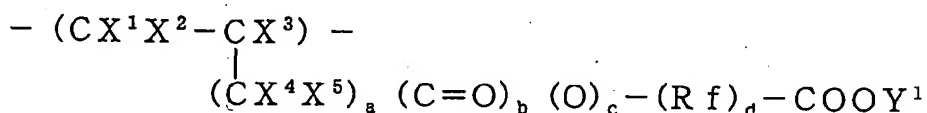
(A、B、C、DはH、F、炭素数1～10のアルキル基または含フッ素アルキル基)

などもあげられる。

なかでも、ノルボルネン誘導体が好ましい。

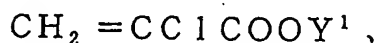
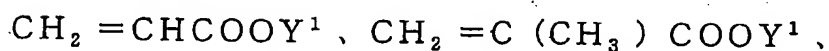
構造単位A 3はCOOH基または酸の作用によってカルボキシル基に変換する酸解離性官能基COOY¹を有するエチレン性単量体からなるものであって、フッ素原子を含んでいても、含まなくても良い。

具体的には、

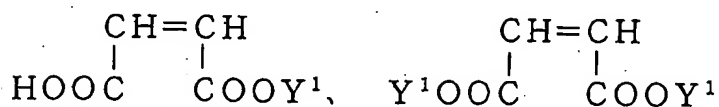


(式中、COOY¹はCOOH基または酸の作用によってカルボキシル基に変換する酸解離性官能基；X¹、X²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、Cl、CH₃またはCF₃；X⁴およびX⁵は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃；Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0～3の整数；b、cおよびdは同じかまたは異なり、0または1)で示される構造単位があげられる。

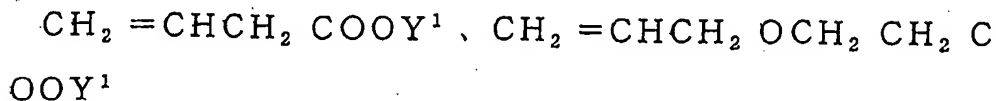
このうちフッ素原子を含まないもの(d=0)としては、具体的には
アクリル系単量体



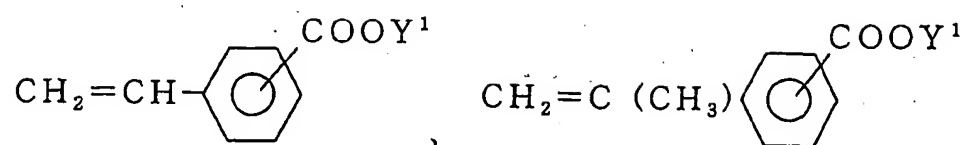
マレイン酸系単量体



アリル系単量体



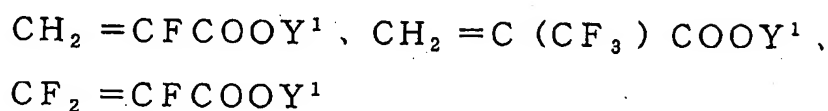
スチレン系単量体



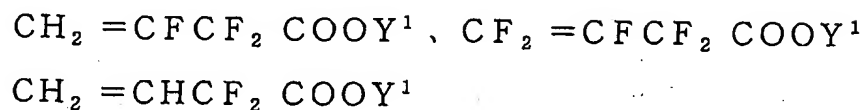
などが挙げられ、

また主鎖にフッ素原子を含むもの ($d=0$) として

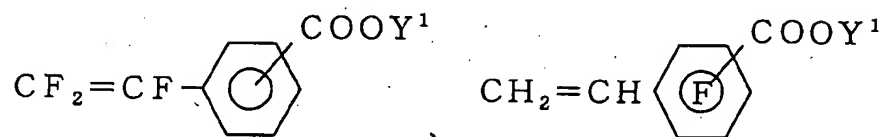
含フッ素アクリル系単量体



含フッ素アリル系単量体



含フッ素スチレン系単量体



などが挙げられ、

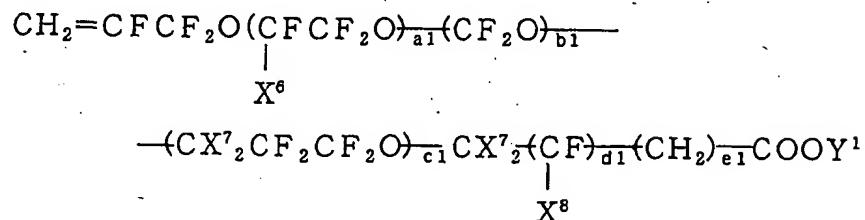
側鎖にフルオロアルキル基 ($d=1$) を有するものとして、

好ましくはA3-1



(式中、 COOY^1 、 Rf は前述のA3と同じ)

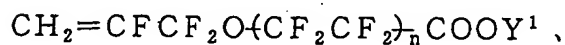
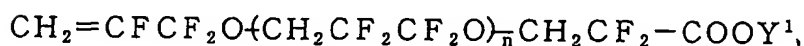
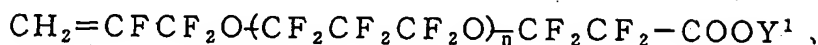
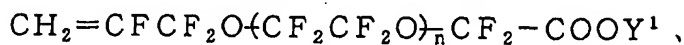
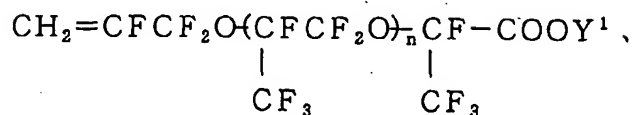
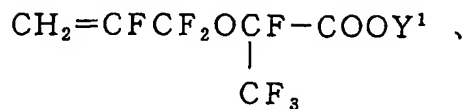
具体的には



(a 1 + b 1 + c 1 : 0 ~ 30、d 1 : 0 または 1、e 1 : 0 ~ 5、

X⁶ : F または CF₃、X⁷ : H または F、X⁸ : H、F または CF₃)、

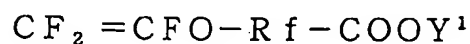
さらに具体的には、



(n : 1 ~ 30 の整数)

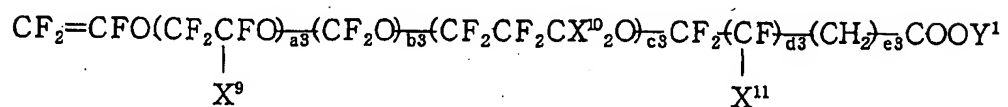
などがあげられる。

また好ましくは A 3 - 2



(式中、COOY¹、Rf は前述の A 3 と同じ)

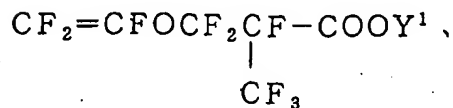
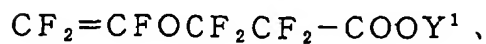
具体的には

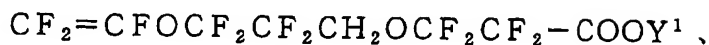
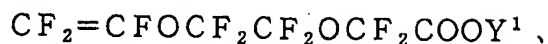
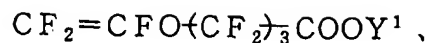


(a 3 + b 3 + c 3 : 0 ~ 30、d 3 : 0 ~ 2、e 3 : 0 ~ 5、X⁹、X¹¹ :

F または CF₃、X¹⁰ : H または F)、

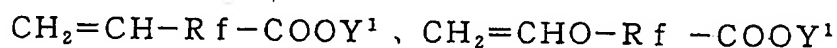
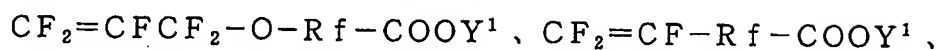
さらに具体的には、





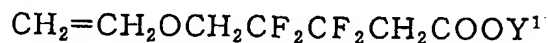
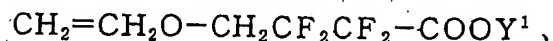
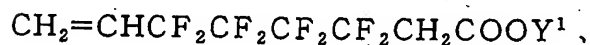
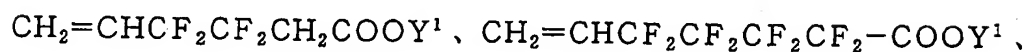
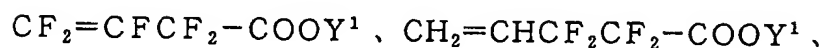
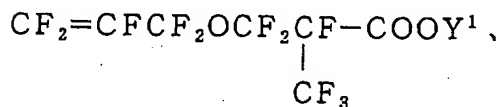
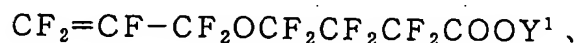
などがあげられる。

そのほか、A 3を構成する単量体としては



(Rfは式A 3のRfと同じ)

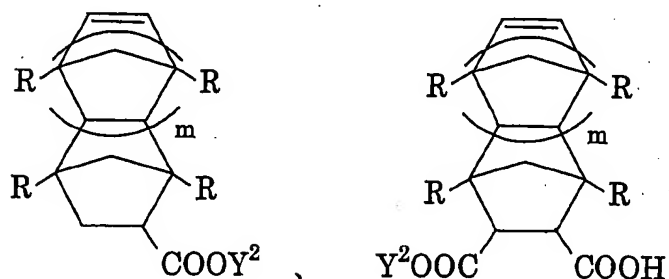
などがあげられ、より具体的には、



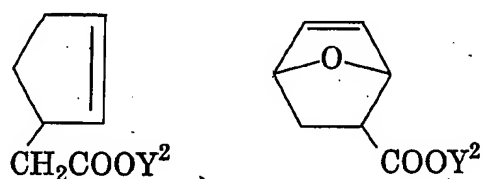
などがあげられる。

構造単位A 4はM 1を構成する含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な環状の脂肪族不飽和炭化水素からなるものであって、さらにCOOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基COOY²を有するものである。これらA 4を導入することで、さらなるアルカリ水溶液（現像液）可溶性の機能を向上させることができ、ポリマー全体の耐ドライエッチング性をより向上させることができる点で好ましい。

構造単位A 4を構成する単量体は具体的には
脂環式単量体：

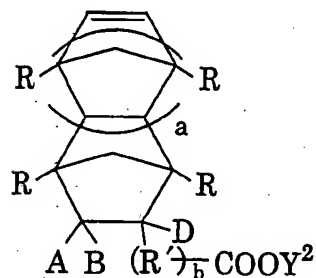


(式中、Rは互いに同じか異なり、Hまたは炭素数1～10のアルキル基、
mは0～3の整数)、



さらに構造単位A 4の水素原子の一部またはすべてをフッ素原子に置換
したものであっても良く、重合体にさらなる透明性を付与できる点で好ま
しい。

具体的には

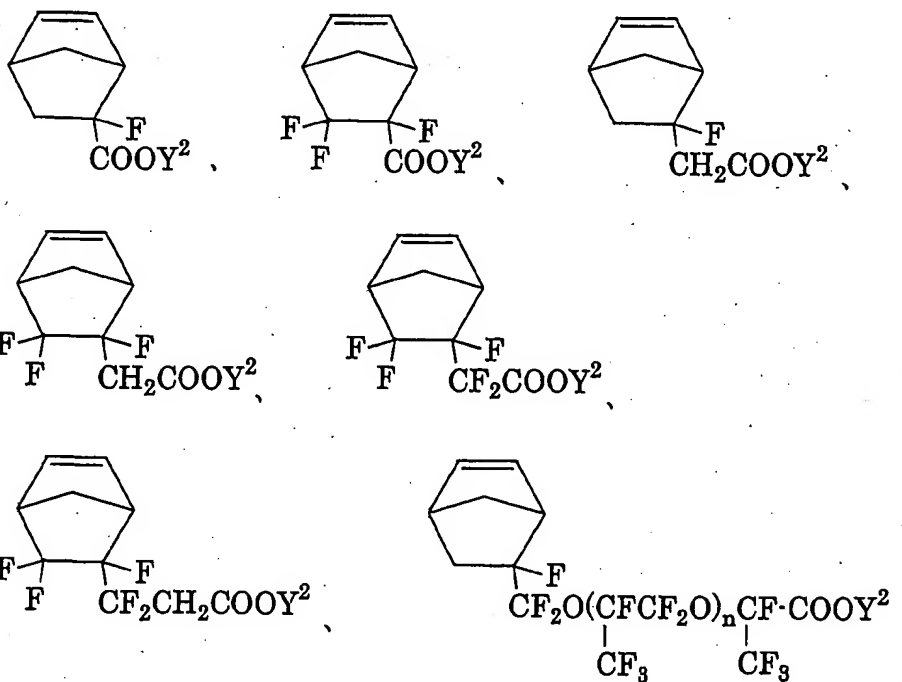


(式中、A、BおよびDはH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭
素数1～10の含フッ素アルキル基、Rは互いに同じかまたは異なりHま
たは炭素数1～10のアルキル基、R'は炭素数1～20の2価の炭化水
素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100の

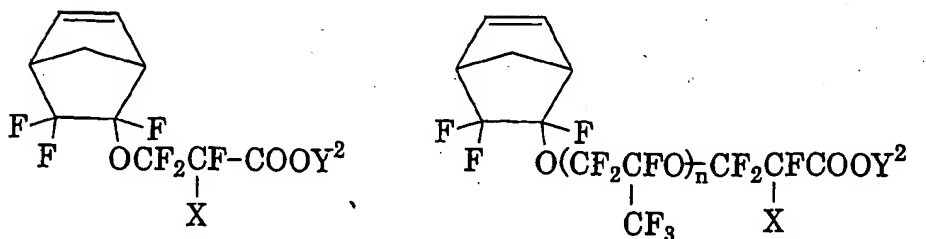
エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 a は0～5の整数、 b は0または1、 COOY^2 は COOH 基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基、ただし、 b が0または R' がフッ素原子を含まない場合はA、B、Dのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で表わされる含フッ素単量体があげられる。

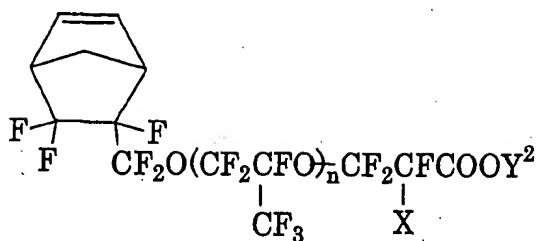
これらのなかでも、A、B、Dのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA、B、Dにフッ素原子が含まれない場合は R' のフッ素含有率が60%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキル基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

具体的には、



(n : 0 ~ 10)

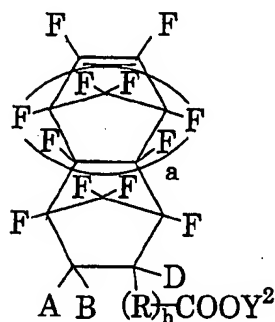




(n: 0~10, X: FまたはCF₃)

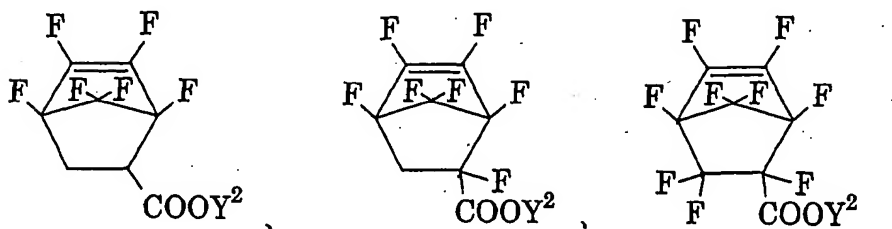
などがあげられる。

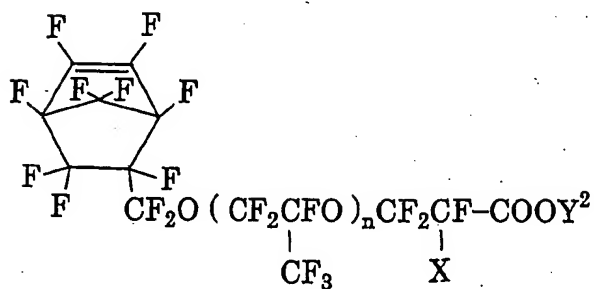
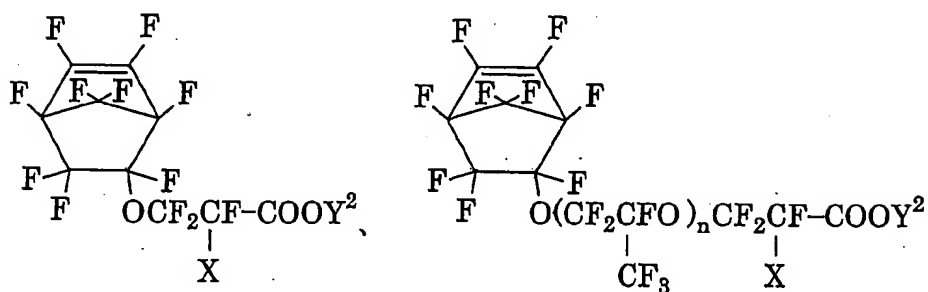
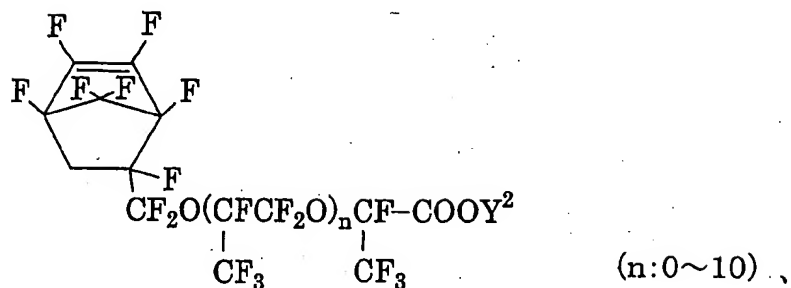
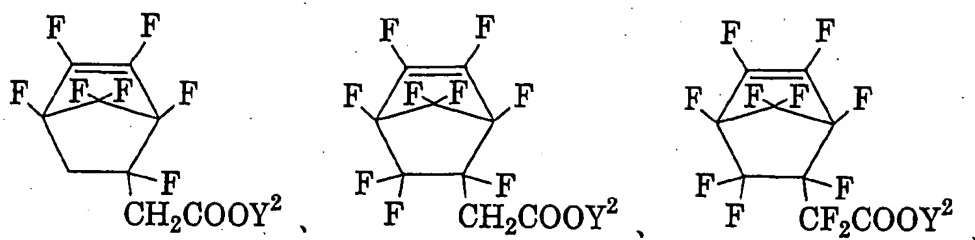
または、



(式中、A、BおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0~5の整数、bは0または1、COOY²はCOOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基である)で表わされる含フッ素単量体があげられる。

具体的には、

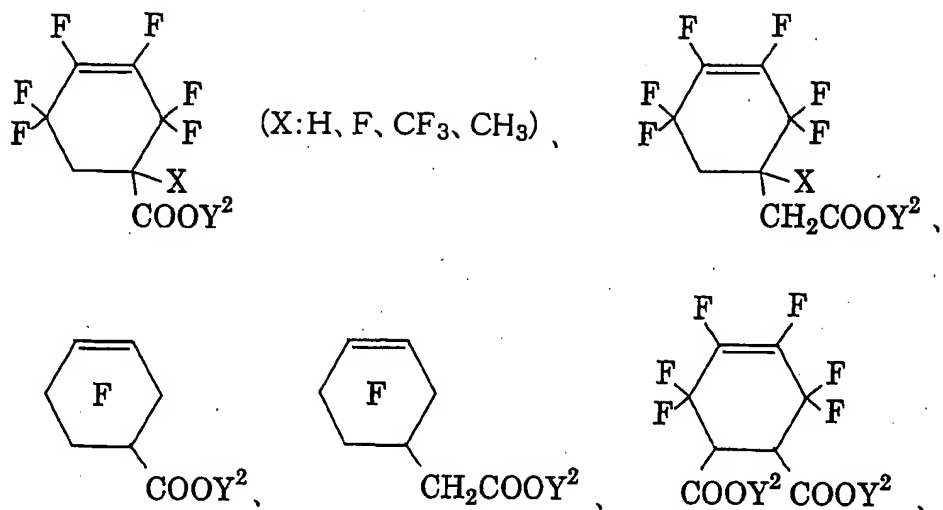




(n:0~10, X:Fまたは CF_3)

などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。

そのほか、



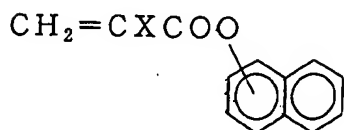
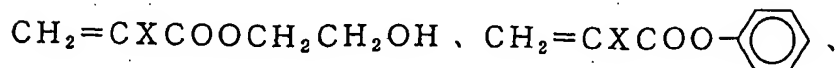
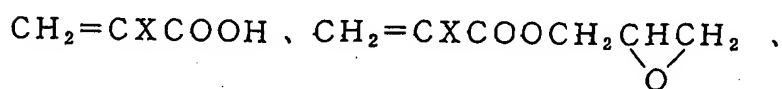
などもあげられる。

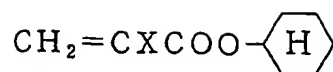
構造単位 A 3、A 4 において、酸解離性官能基 COOY¹ および COOY² における Y¹ および Y² は三級炭素を有する炭化水素基から選ばれるものであって、その三級炭素が直接カルボキシ基に結合した構造を取り得るものであれば良い。例えば、*t*-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基などが挙げられるが、酸解離反応性が特に良好な点で *t*-ブチル基：-C(CH₃)₃ が好ましい。

構造単位 A 5 は、他の構造単位を構成するための単量体と共重合できるものから選ばれる。

例えば、

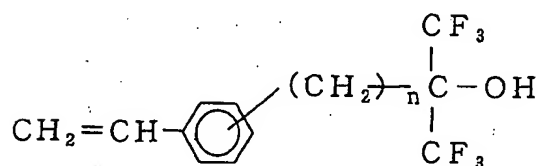
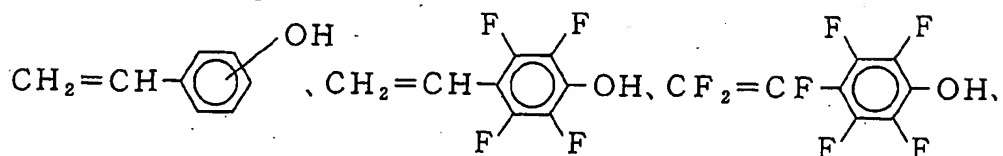
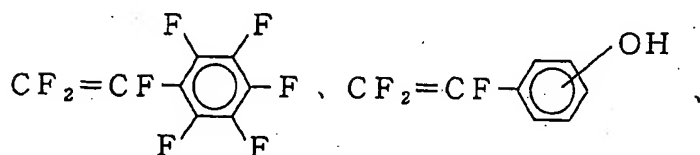
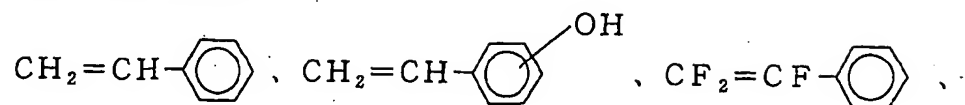
アクリル系単量体（ただし M 1、A 3 を与える単量体は除く）：





(X : H、CH₃、F、CF₃から選ばれるもの)

スチレン系単量体：

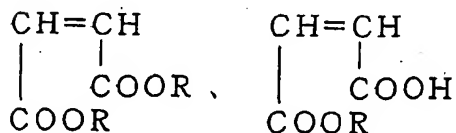
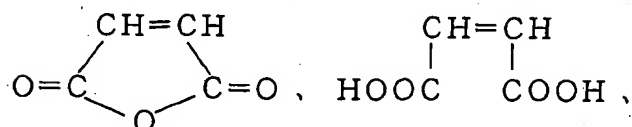


(n : 0 ~ 2 の整数)

エチレン系単量体：

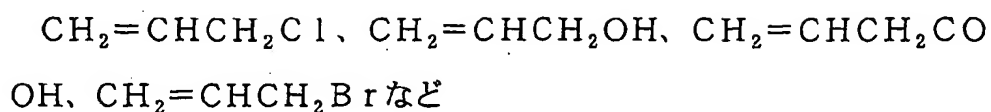


マレイン酸系単量体：



(Rは炭素数1 ~ 20の炭化水素基)

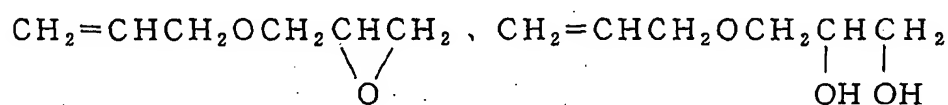
アリル系単量体：



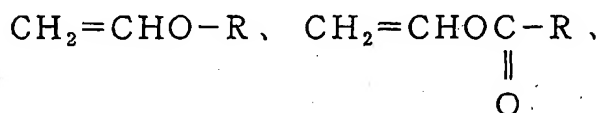
アリルエーテル系単量体：



(R : 炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基) (n : 1 ~ 10, X : H, Cl, F)

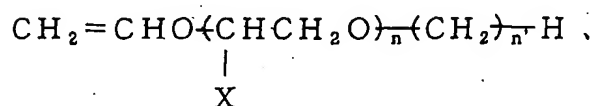
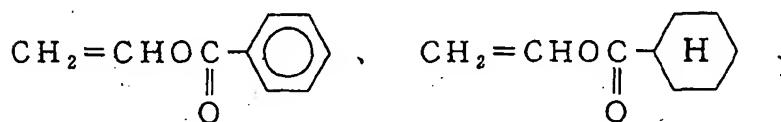
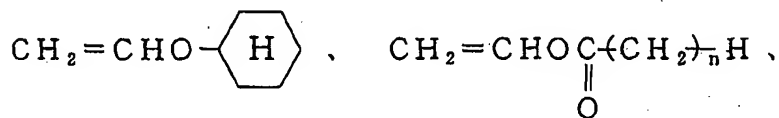
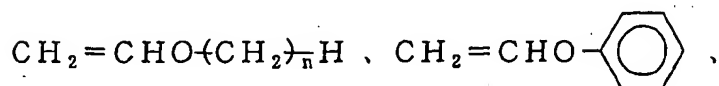


その他の単量体：



(R はフッ素で置換されてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキル基)、

より具体的には、



(n : 1 ~ 10, n' : 1 ~ 10, X : H または CH₃)

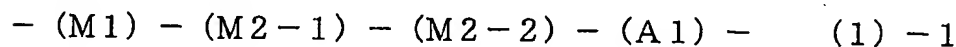
などが挙げられる。

本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体の好ましい形態としては、つぎのものがあげられるが、これらのみに限定されない。

(I) - (M1) - (M2) - の共重合体であって、構造単位M1がTFEまたはCTFEに由来する構造単位であり、構造単位M2が前記式(2)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来する構造単位であり、構造単位M1が30～70モル%、構造単位M2が30～70モル%である含フッ素共重合体。

この含フッ素共重合体は特に透明性が高く、耐ドライエッチング性に優れている点で好ましい。

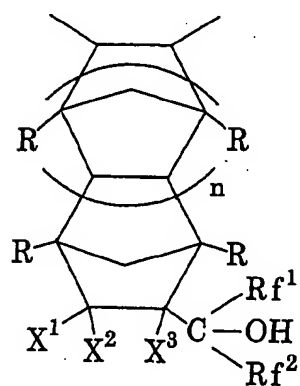
なかでも、好ましい具体例として式(1) - 1 :



(式中、

構造単位M1は式(1)と同じ、

構造単位M2-1は式(2) - 1

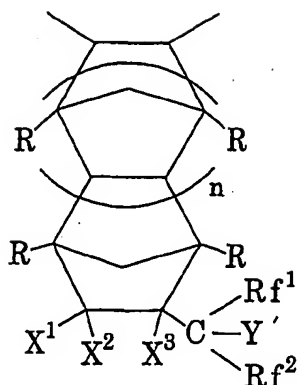


(2) - 1

(式中、Rf¹、Rf²、R、X¹、X²、X³、nは式(2)と同じ)

で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、

構造単位M2-2は式(2) - 2



(2) - 2

(式中、 Y' は酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基、 Rf^1 、 Rf^2 、 R 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 n は式(2)と同じ)で示されるノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、構造単位A1は、構造単位M1およびM2-1、M2-2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)で示され、 $M1 + (M2-1) + (M2-2) = 100$ モル%としたとき、 $M1 / ((M2-1) + (M2-2))$ が70/30~30/70モル%比であり、かつ $(M2-1) + (M2-2) = 100$ モル%としたとき、 $(M2-1) / (M2-2)$ が95/5~40/60モル%であり、構造単位M1を1~98モル%、構造単位M2-1を1~98モル%、構造単位M2-2を1~98モル%、構造単位A1を0~97モル%含む含フッ素重合体があげられ、これらは透明性を維持しながら、 F_2 リソグラフィーにおいて高解像度の微細レジストパターンを形成できるため好ましい。

式(1)-1の含フッ素重合体において $(M2-1) / (M2-2)$ の比率は95/5~40/60モル%から適宜選択されるが、好ましくは $(M2-1) / (M2-2) = 90/10 \sim 50/50$ モル%、より好ましくは85/15~60/40モル%、さらに好ましくは85/15~70/30モル%である。 $(M2-1)$ の比率が大きすぎると未露光部分も可溶化してしまいレジストパターンが形成できなくなる。未露光部分が可

溶化まで達さなくても膜減りが大きすぎ、レジストパターン形状が丸くなったり、解像度が低下したりする。(M2-1)の比率が小さすぎると下地との密着性が不十分となり現像時剥がれてしまったり、現像時、現像液をはじきやすくなり均一な現像が得られにくい問題が生じる。

(I I) - (M1) - (M2) - (A2) - の共重合体であって、構造単位M1がTFEまたはCTFEに由来する構造単位であり、構造単位M2が前記式(2)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来する構造単位であり、構造単位A2が前記構造単位A2の環状の不飽和脂肪族炭化水素化合物から選ばれる単量体由来の構造単位であり、構造単位M1が40～60モル%、構造単位M2が10～45モル%、構造単位A2が1～50モル%である含フッ素共重合体。

この含フッ素共重合体は、耐ドライエッチング性を低下させずに構造単位M2に含まれている官能基量を調整できる点で好ましい。特に構造単位A2としては、前記に例示したノルボルネン誘導体から選ばれるものが好ましい。

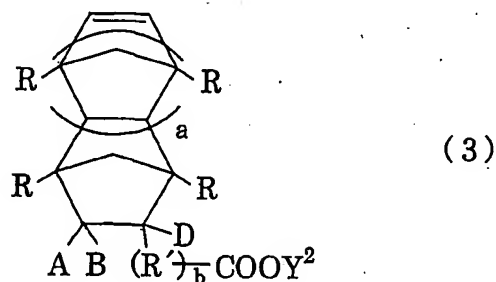
(I I I) - (M1) - (M2) - (A3) - の共重合体であって、構造単位M1がTFEまたはCTFEに由来する構造単位であり、構造単位M2が前記式(2)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来する構造単位であり、構造単位A3が前記構造単位A3のエチレン性単量体から選ばれる単量体由来の構造単位であり、なかでも前記構造単位A3のうち酸の作用によってカルボキシル基に変化する酸解離性官能基 COOY^1 を有するエチレン性単量体から選ばれる単量体由来の構造単位が好ましく、構造単位M1が10～60モル%、構造単位M2が1～50モル%、構造単位A3が5～70モル%である含フッ素共重合体。

この含フッ素共重合体は、含フッ素重合体の現像液への溶解性を向上させることができ、高感度化、高解像化が可能になる点で好ましい。特に構

造単位A 3はフッ素原子を含むものが好ましく、より具体的には、前記に例示した化合物のうち、官能基 COOY^1 を有する含フッ素アクリル系単量体、含フッ素アリル系単量体、含フッ素スチレン系単量体、側鎖にフルオロアルキル基を有する前記A 3-1またはA 3-2などの単量体由来の構造単位が、透明性をさらに向上できる点から好ましい。

(I V) - (M 1) - (M 2) - (A 4) - の共重合体であって、構造単位M 1がTFEまたはCTFEに由来する構造単位であり、構造単位M 2が前記式(2)の含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位であり、構造単位A 4が前記構造単位A 4の環状脂肪族不飽和炭化水素から選ばれるものであり、なかでも前記構造単位A 4のうち酸の作用によってカルボキシル基に変化する酸解離性官能基 COOY^2 を有する脂肪族不飽和炭化水素から選ばれる単量体由来の構造単位が好ましく、構造単位M 1が30~70モル%、構造単位M 2+A 4が30~70モル%である含フッ素共重合体。

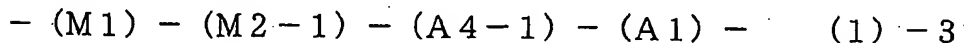
この含フッ素共重合体は、含フッ素重合体の現像液への溶解性を向上させることができ、高感度化、高解像化が可能になる点で、さらには耐ドライエッチング性を向上できる点で好ましい。特に構造単位A 4は官能基 COOY^2 を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位が好ましく、さらにフッ素原子、含フッ素アルキル基を含有するノルボルネン誘導体が好ましく、例えば具体的には式(3)：



(式中、A、BおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭

素数1～10の含フッ素アルキル基、Rは互いに同じかまたは異なりHまたは炭素数1～10のアルキル基、R'は炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0～5の整数、bは0または1、COOY²はCOOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基、ただし、bが0またはR'がフッ素原子を含まない場合はA、B、Dのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で示されるノルボルネン誘導体由来の構造単位が、透明性をさらに向上できる点から好ましい。

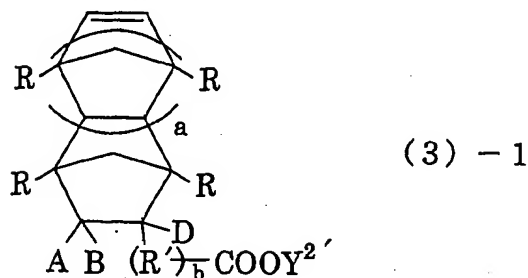
なかでも、好ましい具体例として式(1)-3:



(式中、

構造単位M1、M2-1は前記重合体(II)の式(1)-1と同じ、

構造単位A4-1は式(3)-1



(式中、COOY²は酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基、A、B、D、R、R'、aおよびbは式(3)と同じ)で示されるノルボルネン誘導体に由来する構造単位、

構造単位A1は、構造単位M1、(M2-1)および(A4-1)と共重合可能な単量体に由来する構造単位で示され、M1/(M2-1)+(A4-1)が70/30～30/70モル%比であり、かつ(M2-1)+(A4-1)=100モル%としたとき、(M2-1)/(A4-

1) が 95/5 ~ 40/60 モル%であり、構造単位 M1 を 1 ~ 98 モル%、構造単位 M2-1 を 1 ~ 98 モル%、構造単位 A4-1 を 1 ~ 98 モル%、構造単位 A1 を 0 ~ 97 モル%含む含フッ素重合体である。

これらは高感度を維持しながら、F₂リソグラフィーにおいて高解像度の微細レジストパターンを形成できるため好ましい。

式(1) - 3の含フッ素重合体において (M2-1) / (A4-1) の比率は 95/5 ~ 40/60 モル%から適宜選択されるが、好ましくは (M2-1) / (A4-1) = 90/10 ~ 50/50 モル%、より好ましくは 85/15 ~ 60/40 モル%、さらに好ましくは 85/15 ~ 70/30 モル%である。(M2-1) の比率が大きすぎると未露光部分も可溶化してしまいレジストパターンが形成できなくなる。未露光部分が可溶化まで達さなくても膜減りが大きくなり、レジストパターン形状が丸くなったり、解像度が低下したりする。(M2-1) の比率が小さすぎると下地との密着性が不十分となり現像時剥がれてしまったり、現像時、現像液をはじきやすくなり均一な現像が得られにくい問題が生じる。またさらに (A4-1) の比率が小さすぎると未露光部分の膨潤が起こりやすくパターン形状が膨らんだり、露光部分においてレジストポリマーの残差(溶け残り)が生じやすくなるため好ましくない。

本発明の式(1)の含フッ素共重合体は、酸による解離反応後に得られるOH基含有共重合体またはOH基とCOOH基とが共存する含フッ素共重合体が現像液に対して十分な溶解性を有する必要がある。そのために必要な酸解離性官能基(前記含フッ素重合体IIIまたはIVのように、酸によりOH基に変化するものに加えてCOOH基が共存する場合はそれらの合計)の含有率は重合体の構成成分(単量体の種類)や分子量などにより左右され異なるが、含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対して20モル%以上であることが好ましく、さらには30モル%以上、より好ましく

は、40モル%以上含有することである。

本発明者らは、酸解離性官能基を有する含フッ素重合体を用いたレジスト組成物の検討、それを用いたレジストパターン形成の検討において、含フッ素重合体がシリコンウエハ基材への密着性が乏しく、現像時の剥離、微細レジストパターンの亀裂の発生、などの問題点を見出した。

またさらに、レジスト塗膜表面の撥水性が高く、パドル現像時に現像液のはじき、現像液がなじまず、均質な現像が得られないという問題も合わせて見出した。

本発明者らは、これら問題点を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、本発明の含フッ素重合体における酸解離性官能基の一部を解離させ、OH基とする（酸によりOH基に変化するものに加えてCOOH基が共存する場合はOH基またはCOOH基の少なくとも一方とする）ことで上記二つの問題点を解決できることを見出した。つまり、含フッ素共重合体として、ごく一部でも部分解離（または部分脱保護とも言う）したものを用いることで、基材との密着性が改善され、かつ現像液のはじきも改善され均一な現像が可能となることを見出した。

また、酸解離性官能基と共存させるOH基の比率を種々検討するなかで、本発明者らは、OH基の比率を徐々に増加させることによって、解像度の向上、レジストパターン形状の改善、露光部分のポリマー残差の低減化がなされることを見いだせた。その結果、前述の含フッ素重合体の具体例（式（1）-1、（1）-2、（1）-3の重合体）で記載の好ましい組成範囲を見いだしたものである。

本発明の含フッ素共重合体において基材密着性の付与や現像液とのハジキの低減を目的とした場合、酸解離性官能基を解離（脱保護）させOH基を存在させる割合は、共重合体の種類、組成等により異なるが、解離後のOH基を含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対して2モル%以上、

60モル%未満の範囲で存在させたものを用いることが好ましい。より好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは20～45モル%である。OH基の含有率が高くなりすぎると、現像時、未露光部分も可溶化してしまい、レジストパターンが形成できなくなる。

また、本発明の含フッ素共重合体において酸解離性官能基を解離（脱保護）させCOOH基を存在させる割合は、共重合体の種類、組成等により異なるが、解離後のCOOH基を含フッ素共重合体を構成する全構造単位に対して1モル%以上、15モル%未満の範囲で存在させたものを用いることが好ましい。より好ましくは1～10モル%、さらに好ましくは2～5モル%である。COOH基の含有率が高くなりすぎると、現像時、未露光部分も可溶化してしまい、レジストパターンが形成できなくなる。

解離率（脱保護率）が低すぎてOH基、COOH基（共存する場合はOH基とCOOH基の合計）の含有量が少なすぎると、基材密着性、現像の均一性に対する効果が不十分となる。

次に、本発明の微細パターン形成方法に用いる感光性組成物における酸発生剤について説明する。

本発明で用いる感光性組成物において、エネルギー線の照射によって酸を発生する化合物（酸発生剤）としては、例えばF₂エキシマーレーザー光等の短波長の光や高エネルギー電子線、イオン線、X線等の照射によって酸を発生する任意の化合物および混合物を用いることができる。

かかるエネルギー線の照射によって酸を発生する化合物（酸発生剤）としては、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、CF₃SO₃、p-CH₃PhSO₃、p-NO₂PhSO₃（ただし、Phはフェニル基）等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、またはスルホン酸エステル等を挙げることができる。

前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は、米国特許第3, 515, 551号、米国特許第3, 536, 489号、米国特許第3, 779, 778号および西ドイツ特許公開公報第2, 243, 621号等に開示されたものが挙げられる。

前記記載の他の光の照射により酸を発生する化合物は、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号および特開昭56-36209号に開示されている。

このような化合物を具体的に例示すると、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムパラトルエンスルホネート、4-(ジ-n-プロピルアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリル-メルカプト-2, 5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3, 4, 5-トリメトキシースチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシースチリル)-6-(3, 3, 3-トリクロロプロペニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノリン、2, 4-ジメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1, 4-ビス-ジプロモメチル-ベンゼン、トリス-ジプロモメチル-S-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)

-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル) -4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル) -4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ベンゾピラニ-3-イル) -4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラシ-1-イル) -4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル) -4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド等がある。スルホン酸エステルとしては、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジルエステル等を挙げることができる。

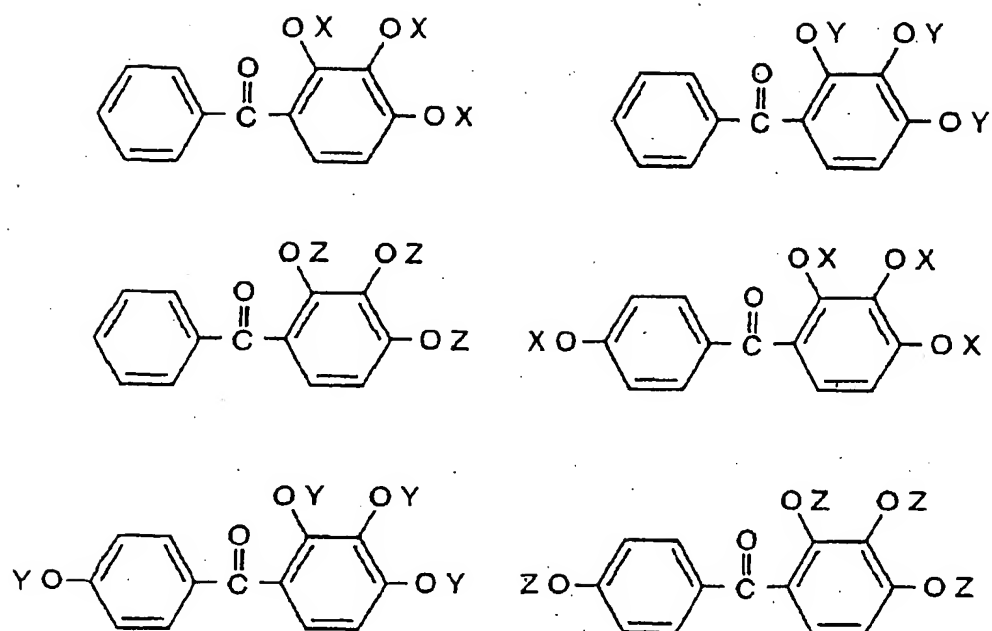
前記化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物(酸発生剤)としては、特にo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましい。前記o-キノンジアジド化合物は、特に限定されないが、o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルが好ましい。o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルは、常法にしたがってo-キノンジアジドスルホン酸クロライドとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。

前記o-キノンジアジドスルホン酸クロライドとしては、例えば1-ベンゾフェノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノ-2-ジアゾ-5-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノ-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド等を用いることができる。

前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダ-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール、フェノールフタレイン、p-ヒドロキ

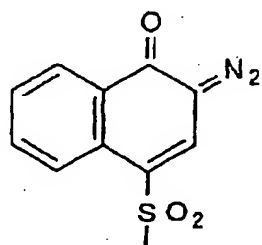
シベンジリデンマロン酸ジメチル、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジニトリル、シアノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、ヒドロキシアセトフェノン、トリヒドロキシ安息香酸メチル、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を用いることができる。このようなオーキノンジアジド化合物を以下の式(4)～式(8)に具体的に例示する。

式(4)

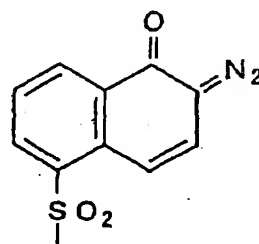


但し、前記構造式中の

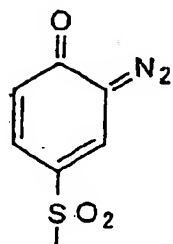
Xは



Yは

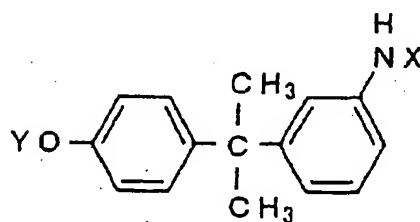
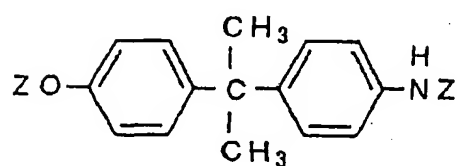
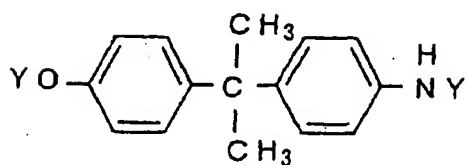
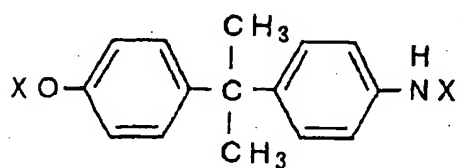
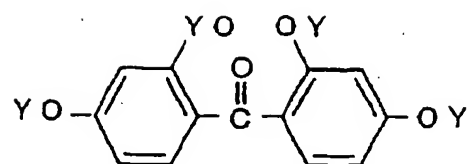
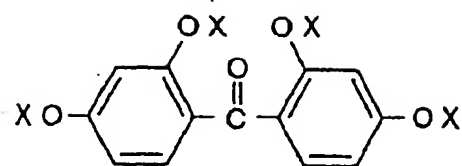


Zは



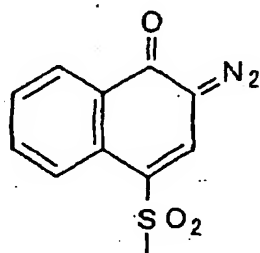
を表わす

式 (5).

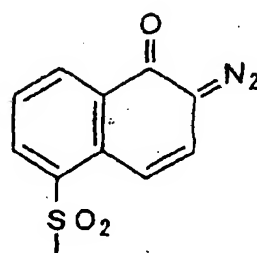


但し、前記構造式中の

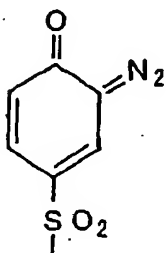
Xは



Yは

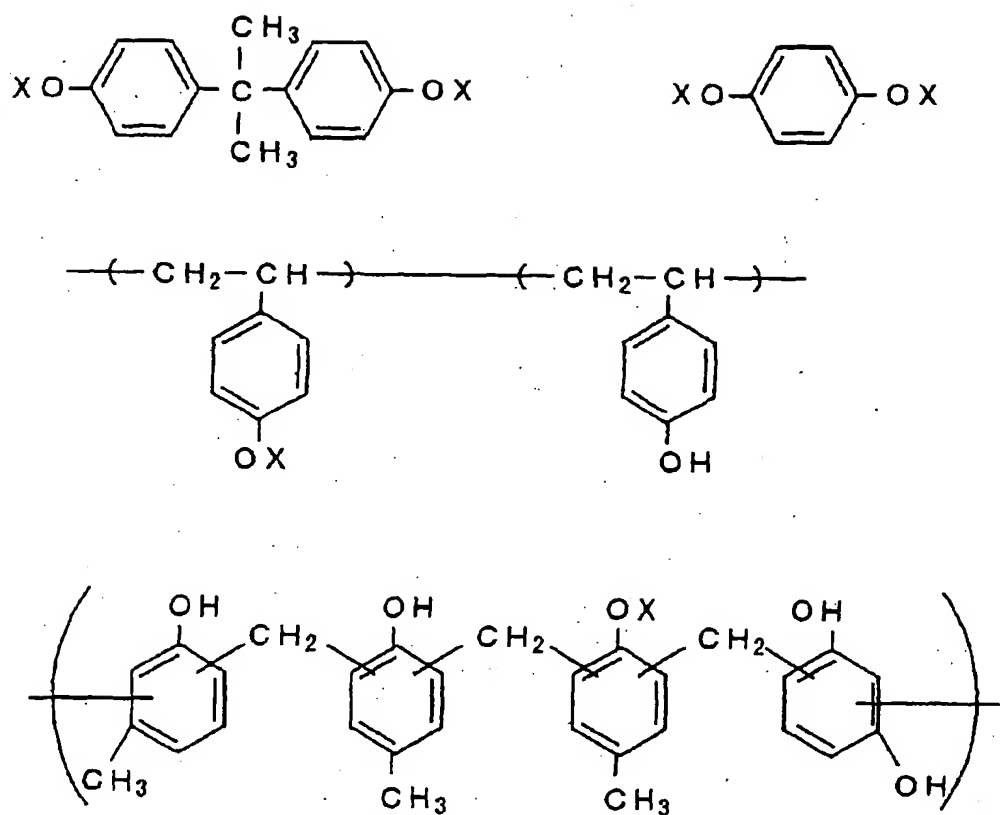


Zは



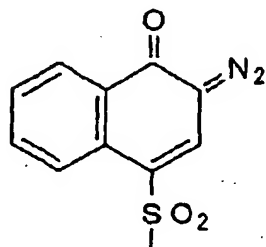
を表わす

式(6)



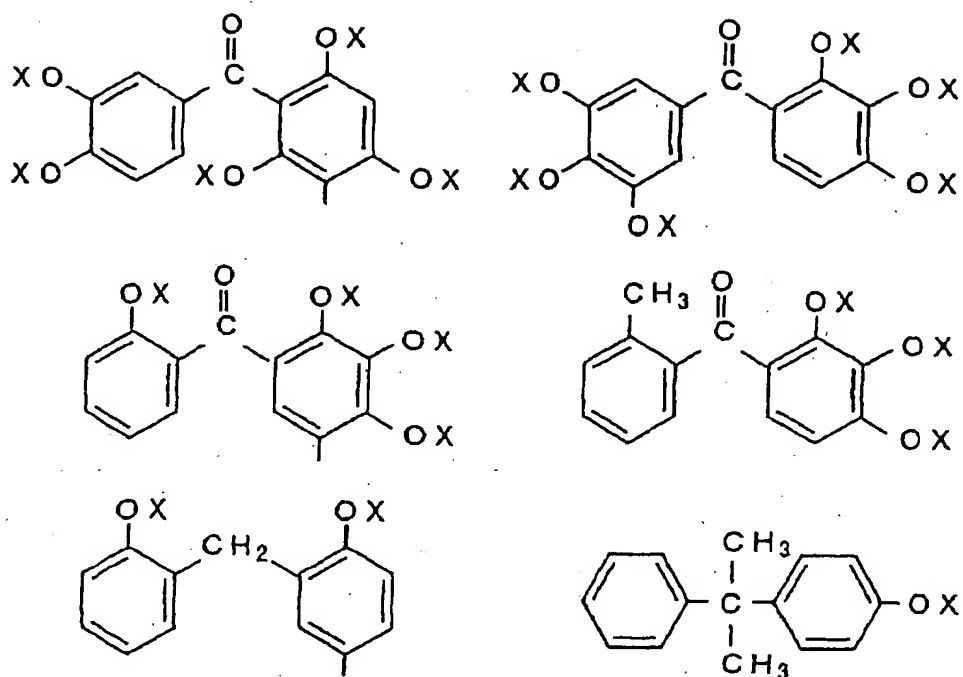
但し、前記構造式中の

Xは



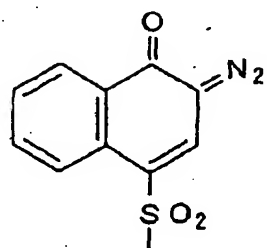
を表わす

式 (7)



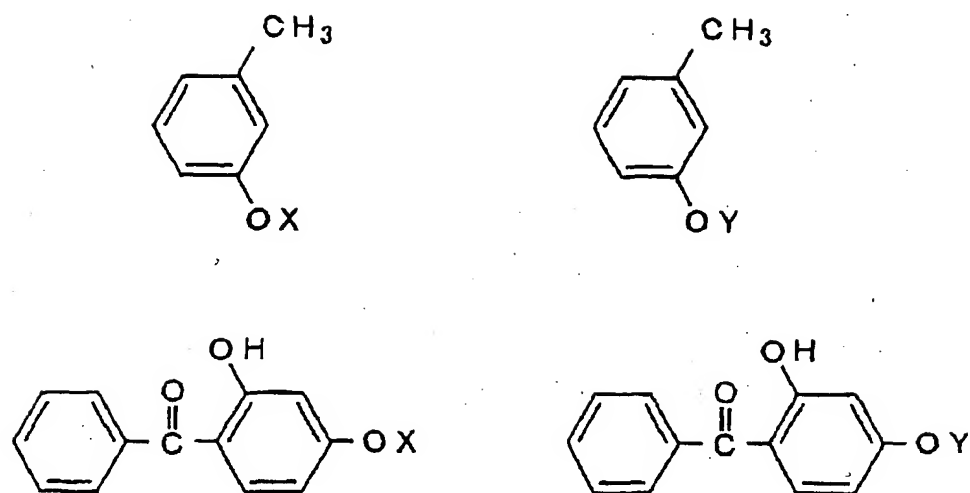
但し、前記構造式中の

Xは



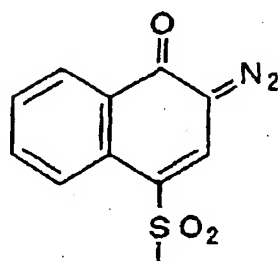
を表わす

式 (8)

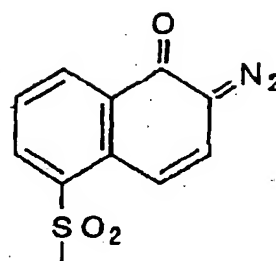


但し、前記構造式中の

Xは



Yは

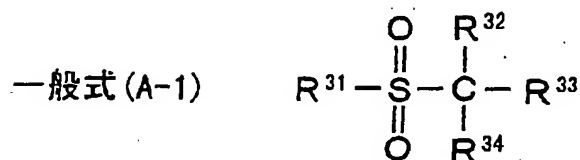


を表わす

前記オーキノンジアジド化合物の中で特に 1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステルが好適である。かかるエステルはJ. J. Grimaud, C. Gal, S. Eidelman, SPIE Vol. 1262, Advances in Resist Technology and Processing VII, p444 (1990)で発表されているように光照射によりカルボン酸と、カルボン酸よりも強い酸であるスルホン酸を生じることが知られており、触媒作用が大きく特に有効である。

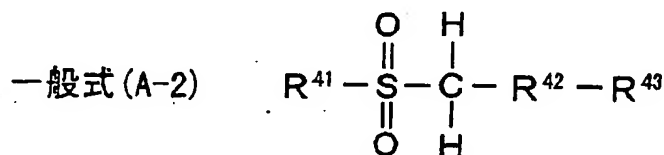
また、前記化学放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）としては、下記の式（9）、式（10）、式（11）でそれぞれ示す一般式（A-1）、（A-2）または（A-3）で表わされる化合物もまた好適に用いられる。

式（9）



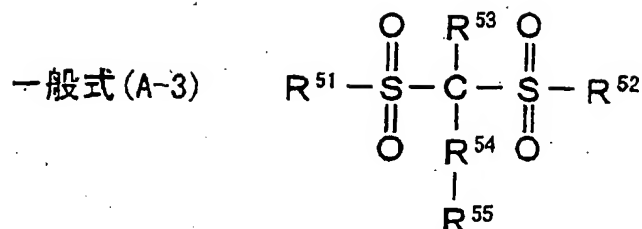
上記一般式（A-1）中、 R^{31} は1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群から選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を示し、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基からなる群から選択された少なくとも一種が導入された1価の有機基を表す。

式（10）



上記一般式（A-2）中、 R^{41} および R^{43} は、それぞれ独立して1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群から選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を示し、 R^{42} はスルホニル基またはカルボニル基を表す。

式（11）



上記一般式 (A-3) 中、 R^{51} 、 R^{52} および R^{55} は、それぞれ独立して 1 価の有機基、または、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種が導入された 1 価の有機基を示し、 R^{53} は水素原子、1 価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群から選ばれた少なくとも 1 種が導入された 1 価の有機基を示し、 R^{54} はスルホニル基、スルフィニル基、硫黄原子、またはカルボニル基を表す。

この前記一般式 (A-1) の化合物に、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} として導入される 1 価の有機基の具体例としては、アリル、アニシル、アントラキノリル、アセトナフチル、アンスリル、アズレニル、ベンゾフラニル、ベンゾキノリル、ベンゾキサジニル、ベンゾキサゾリル、ベンジル、ビフェニレニル、ボルニル、ブテニル、ブチル、シンナミル、クレゾトイル、クメニル、シクブタンジエニル、シクロブテニル、シクロブチル、シクロペンタジエニル、シクロペンタトリエニル、シクロヘプチル、シクロヘキセニル、シクロペンチル、シクロプロピル、シクロプロペニル、デシル、ジメトキシフェネチル、ジフェニルメチル、ドコシル、ドデシル、エイコシル、エチル、フルオレニル、フルフリル、ゲラニル、ヘプチル、ヘキサデシル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、インダニル、イソブチル、イソプロピル、イソプロピルベンジル、イソキアゾリル、メンチル、メシチル、メトキシベンジル、メトキシフェニル、メチル、メチルベンジル、ナフチル、ナフチルメチル、ノニル、ノルボニル、オクタコジル、オクチル、

オキサジニル、オキサゾリジニル、オキサゾリニル、オキサゾリル、ベンチル、フェナシル、フェナンスリル、フェネチル、フェニル、フタリジル、プロビニル、プロピル、ピラニル、ピリジル、キナゾニル、キノリル、サリシル、テレフタリル、テトラゾリル、チアゾリル、チアフテニル、チエニル、トリル、トリチル、トリメチルシリルメチル、トリメチルシリルオキシメチル、ウンデシル、バレリル、ベラチル、キシリル等が挙げられる。

また、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基としては、以上に列挙した基の水素原子が置換されてなるものが挙げられる。

前記一般式(A-1)の化合物の具体例としては、フェニルメチルスルホン、エチルフェニルスルホン、フェニルプロピルスルホン、メチルベンジルスルホン、ベンジルスルホン(ジベンジルスルホン)、メチルスルホン、エチルスルホン、ブチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルスルホニルアセトニトリル、フェニルスルホニルアセトニトリル、トルエンスルホニルアセトニトリル、ベンジルフェニルスルホン、ニトロフェニルスルホニルアセトニトリル、フロロフェニルスルホニルアセトニトリル、クロロフェニルスルホニルアセトニトリル、メトキシフェニルスルホニルアセトニトリル、 α メチルフェニルスルホニルアセトニトリル、エチルスルホニルアセトニトリル、メチルチオメチルp-トルイルスルホン、フェニルスルホニルアセトフェノン、フェニルスルホニルプロピオニトリル、フェニルスルホニルプロピオン酸およびそのエステル化合物、プロモメチル-2-(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、ナフチルメチルスルホン、1-メチル-2-((フェニルスルホニル)メチル)ベンゼン、トリメチル-3-フェニルスルホニル)オルトプロピオネート等が挙げられる。

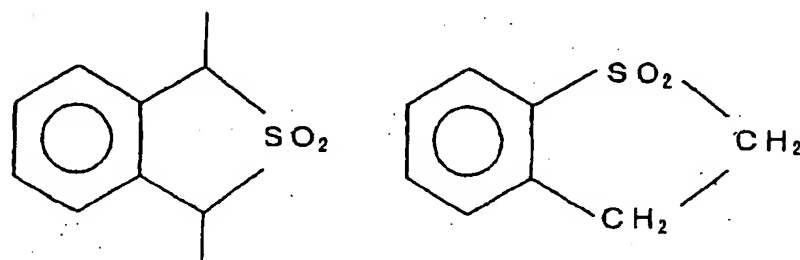
本発明において、前記一般式(A-1)の化合物であって、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} のうち少なくとも1個が電気吸引性基であるものが好ましく、

特にシアノ基であるものは、露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物（レジスト）の感度を向上させる点で好ましい。

また、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} の少なくとも1つが水素原子である化合物は、アルカリ溶解性が高く、レジストに対してアルカリ溶液を使用する現像処理を適用した場合に、スカムの発生を低減させる点で好ましい。

前記一般式（A-1）の化合物では、 R^{31} と R^{32} 、 R^{33} または R^{34} とが互いに結合して、あるいは R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} が相互に結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、フェニルスルホニルテトラヒドロピラン、フェニルスルホニルシクロヘキサン、3-フェニル 2H-チオピラン1, 1-ジオキサイドおよび 6-メチル3-フェニル 2H-チオピラン1, 1-ジオキサイドのようなチオピランジオキサイド化合物、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン、4-メチル-2, 6, 7-トリチアビシクロ [2, 2, 2] -オクタン-2, 2, 6, 6, 7, 7-ヘキサオキサイドのようなビスサイクリックトリスルホン化合物、下記式（12）に示す化合物等が挙げられる。

式（12）



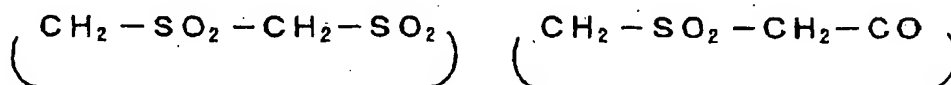
前記一般式（A-2）の化合物は、特定の炭素原子に、2個のスルホニル基が、または1個のスルホニル基および1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物（A-2）に R^{41} および R^{43} として導入される1価の有機基としては、上述した化合物（A-1）に導入される1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。また、これらの有機基

の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群から選ばれた少なくとも1個により置換されていてもよい。

前記化合物 (A-2) の具体例としては、ビス (フェニルスルホニル) メタン、ビス (メチルスルホニル) メタン、ビス (エチルスルホニル) メタン、(メチルスルホニル) (フェニルスルホニル) メタン、フェニルスルホニルアセトフェノン、メチルスルホニルアセトフェノン等が挙げられる。

前記化合物 (A-2) においても、 R^{41} と R^{43} とが、互いに結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、例えば下記の式 (13) に示す環状スルホン化合物が挙げられる。

式 (13)



本発明において、前記化合物 (A-2) は、アルカリ可溶性、および露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物 (レジスト) の感度を向上させる点でより好ましい酸発生剤である。

酸発生剤として使用される前記化合物 (A-3) は、特定の炭素原子に少なくとも2個のスルホニル基が、更に硫黄を含有する連結基または1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物 (A-3) に R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} および R^{55} として導入される1価の有機基としては、上述した化合物 (A-1) に導入される1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。更に、それらの有機基の水素原子は、ハロゲン基、ニトロ基およびシアノ基からなる群から選ばれた少なくとも1個、また水酸基、カルボキシ基、エステル化されたカルボキシ基により置換されてもよい。一方、 R^{54} としては、スルホニル基、スルフィニル基、および硫黄原子が好ましい。

前記化合物 (A-3) の具体例としては、トリス (フェニルスルホニル)

メタン、フェニルチオービス（フェニルスルホニル）－メタン、フェニルメルカプトービス（メチルスルホニル）－メタン、トリス（メチルスルホニル）メタン、トリス（エチルスルホニル）メタン、ビス（フェニルスルホニル）－メチルスルホニル－メタン、ビス（メチルスルホニル）－フェニルスルホニル－メタン、フェニルスルホニル－エチルスルホニル－メチルスルホニル－メタン、トリス（4－ニトロフェニルスルホニル）メタン、トリス（2, 4－ニトロフェニルスルホニル）メタン、ビス（フェニルスルホニル）－（4－ニトロフェニルスルホニル）－メタン、ビス（フェニルスルホニル）－（3－ニトロフェニルスルホニル）－メタン、ビス（フェニルスルホニル）－（2－ニトロフェニルスルホニル）－メタン、ビス（フェニルスルホニル）－（p－トリルスルホニル）－メタン、ビス（メチルスルホニル）－（4－ニトロフェニルスルホニル）－メタン、ビス（メチルスルホニル）－（4－クロロフェニルスルホニル）－メタン、ビス（フェニルスルホニル）－（4－クロロフェニルスルホニル）－メタン、1, 1, 1－トリス（フェニルスルホニル）エタン等が挙げられる。

上述したような化合物（A-1）、（A-2）または（A-3）にあっては、例えば、 R^{31} 、 R^{41} および R^{43} の少なくとも1個、または R^{51} 、 R^{52} および R^{55} の少なくとも1個が芳香族基であるものが、特にエキシマレーザによる露光が適用される場合、感光組成物のドライエッチング耐性、耐熱性を向上させる点で好ましい。その他、融点が50℃以上であり、かつ有機溶媒に対する溶解度の高い酸発生剤も好ましい。

一方前記化合物（A-1）、（A-2）または（A-3）が、それぞれスルホンアミド等の塩基性置換基を有するスルホニル化合物である場合、露光により発生する酸が失活することがある。また、スルホン酸等のアルカリ可溶性の大きい酸性基を有するスルホニル化合物である場合、感光性組成物の未露光部におけるアルカリ可溶性を過度に増大させることがある。従っ

て、これらスルホニル化合物に関しては、本発明で用いる組成物における酸発生剤としての使用が著しく制限されることがある。

酸発生剤の配合量は、好ましくは感光性組成物全体100重量部に対して、0.05～30重量部、より好ましくは0.1～10重量部である。

この理由は、酸発生剤の配合量が少なすぎると、酸触媒反応を開始するに十分な酸が発生しないため、発生した酸による触媒反応が進行せず、感光性組成物に十分な感光性が付与されがたい。一方、酸発生剤の配合量が多すぎると、感光性組成物のガラス転移点や塗膜性が低下して、得られるレジストパターンの耐熱性や強度などが損なわれるおそれがあるためであり、また、現像後またはエッチング後に残滓が生ずるおそれがあるためである。

また、感光性組成物中の配合量が多すぎると、こうした感光性組成物を特に波長157nmのF₂エキシマーレーザー光を用いて露光する際に、上記酸発生剤のうちいくつかは露光に用いる波長における吸光度が高いため感光性組成物の透過率を著しく低下させ、均一露光が困難となるからである。

これらの酸発生剤は、単独でまたは2種類以上を混合して用いてもよい。

化学増幅型のレジストにおいて、塩基性物質を添加することにより感光性組成物中における酸の拡散する距離を制御し、解像性を上げる方法が知られている。本発明における感光性組成物においても同様の効果が期待される。この場合添加する塩基性物質の量は光酸発生剤100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.5から5重量部である。それより少ない場合は十分な効果を生じしめることが出来ず、反対に多すぎる場合は発生する酸の多くを中和失活させるため、感光性組成物の感度が著しく低下するからである。

次に、本発明の微細パターン形成方法に用いる感光性組成物における溶剤について説明する。

本発明で用いる感光性樹脂(感光性組成物)は、アルカリ可溶性樹脂と、 F_2 エキシマーレーザー光などのエネルギー線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)とを所定の溶媒に溶解することにより調製することができる。

かかる溶媒としては、通常、こうした感光性組成物の溶媒として用いられ得る溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン(2-ブタノン)、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、等のケトン系溶媒；メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒、ラクトン系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等のグリコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等があげられるがこれらに限定されるものではない。

これらの溶媒は、単独で使用しても、2種類以上を混合して混合溶媒として使用してもよい。

また、これらの混合溶媒中には、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素またはエタノール、イソプロピルアルコール(2-プロパノール)等の脂肪族アルコールやこれらから誘導される溶媒を適量含んでもよい。

上記の溶媒中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)が好ましい。これは感光性組成物中に微量に残った溶媒が感光性組成物の性能に影響するためであり、PGMEAの沸点、溶解度パラメータ、極性等が好適である。

同様にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)の他に乳酸エチルもまたかかる感光性組成物の溶媒として好ましい。

次に、本発明のパターン形成方法について図面を参照して説明する。

ここではフッ素樹脂を用いた感光性組成物をポジ型のレジストとして用いた場合について記述する。

図1は、フッ素樹脂を用いた感光性組成物を用いる本発明の微細パターン形成方法を示す断面図である。

まず、図1(a)に示すように基板11にフッ素樹脂を用いた感光性組成物を回転塗布法等によって $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の膜厚で塗布する。

次いで、 150°C 以下、好ましくは $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ の所定の温度でプリベーク処理を行って、樹脂層（感光性組成物の層）、すなわちレジスト層12を形成する。

なお、ここで用いられる前記基板としては、例えばシリコンウェハー、表面に各種の絶縁膜、電極および配線などが形成された段差を有するシリコンウェハー、マスクブランクス、GaAs、AlGaAs等のIII-V族化合物半導体ウェハーやII-VI族化合物半導体ウェハー、水晶、石英またはリチウムタングレート等の圧電体ウェハーなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

次に、図1(b)に示すように、レジスト層12に所望のパターンを有するマスク13を介して、矢印15で示す如く F_2 エキシマーレーザー光などのエネルギー線を照射することによって、特定の領域14を選択的に露光する事によってパターン描画を行なう。

このとき、一般にエネルギー線（あるいは化学放射線）、すなわち、X線、高エネルギー電子線、シンクロトロン放射光、高圧水銀灯の特性線、 F_2 以外のエキシマーレーザー光等を露光光として用いたり、マスクを用いずに電子線、イオンビーム線等を走査して前記レジスト膜を直接パターン露光することも可能であるが、 F_2 エキシマーレーザーを露光光源とし

て用いた場合に、本発明の効果がもっとも発揮される。

続いて、70～160℃、好ましくは90～140℃で30秒～10分間程度の露光後ベーキングを行なうことによって、図1(c)に示した様に、レジスト膜の露光領域14に潜像16を形成させる。このとき、露光によって生じた酸が触媒として作用して溶解抑止基（可溶性抑止剤）が分解されるため、アルカリ溶解性が上昇しレジスト膜の露光部分がアルカリ水溶液に可溶化する。

次いで露光後ベーキングを行ったレジスト膜12に対してアルカリ水溶液で現像処理を行なうと、レジスト膜12の未露光部分はアルカリ水溶液に対する溶解性が低いため基板上に残存するが、一方上述したように露光部分14は現像液に溶解する。

次いで、純水、低級アルコール、またはそれらの混合物などで前記現像液を洗い流したあと、基板を乾燥させることにより、図1(d)に示すような所望のレジストパターン17を形成することができる。

ここではポジ型の化学増幅レジストの場合を示したが、ネガ型レジストに用いた場合にも、露光により発生した酸がアルカリ可溶性樹脂と架橋剤との反応や、置換基の構造を変化させてアルカリ不溶化する反応等に関与するため、上記ポジ型レジストの場合と同様に高い感度でパターンを形成できる等の効果が得られる。

また、ここで用いられるエネルギー線として、F₂エキシマーレーザー光を用いた場合について記述したが、ArFエキシマーレーザー光もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、KrFエキシマーレーザー光もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、高エネルギー電子線もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、高エネルギーイオンビームもまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、シンクロトロン放射光などから発生するX線もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

なお、以上の例では、基板11の上にレジスト膜を形成する場合について説明した。しかし、これはいわゆる基板の上にて限定されるものではなく、基板上の導電膜あるいは絶縁膜など所定の層の上に形成されてよい。

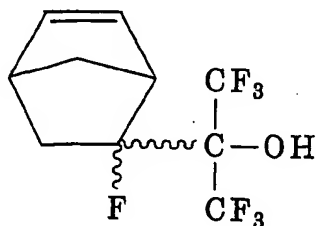
また、かかる基板上に例えばBrewer Science社製のDUV-30、DUV-32、DUV-42、DUV-44のごとき反射防止膜を施すことも可能であるし、基板を密着性向上剤によって処理し、感光性組成物と基板は半導体基板に限定されるものではなく、電子装置製造用のあらゆる基板を含むことは前述した。

また、このように形成した微細レジストパターンをマスクとして、その下の所定の層をエッチングして導電膜あるいは絶縁膜の所望の微細パターンを形成し、さらに他の工程を重ねて半導体装置など電子装置を製造することができる。これらの工程はよく知られているところであるから、説明は省略する。

以下に実施例および比較例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

合成例1 (TFEとOH基含有含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージおよび温度計を備えた300mlのオートクレーブにOH基含有含フッ素ノルボルネン(M2-1)：



の20.7g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE30.0gを仕込み、40℃にて12時間浸とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.96MPaG(9.7kgf/cm²G)から0.91MPaG(9.2kgf/cm²G)まで低下した。

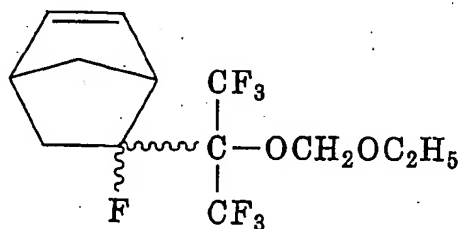
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体4.1gを得た。

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/前記OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)が50/50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3500であった。

合成例2 (TFEと-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

合成例1において、OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)に代えて、-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2) :



を26.2g使用したほかは合成例1と同様にして反応を行なったところ、反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.94MPaG(9.5kgf/cm²G)から0.91MPaG(9.2kgf/cm²G)にまで低下

した。ついで合成例1と同様にして分離精製し、共重合体3.9gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/前記 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)が50/50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は2600であった。

合成例3 (TFEと $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と2-ノルボルネンとの共重合体の合成)

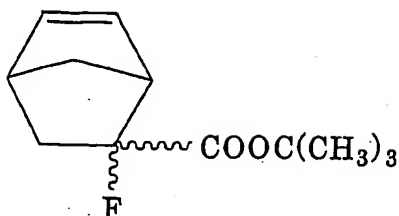
合成例1において、OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)に代えて、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)を18.5gおよび2-ノルボルネン2.1gを使用したほかは合成例1と同様にして反応を行ない、ついで合成例1と同様にして分離精製し、共重合体4.3gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/前記 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)/2-ノルボルネンが56/31/13モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3200であった。

合成例4 (TFEと $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた500mlのオートクレープに前記 $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)の3.1gと $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-1) :



の21.0 g、HCFC-141bの250 ml、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 6.6 gを入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE 44 gを仕込み、40℃にて12時間振とうして反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体6.9 gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)/ $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-1)が54/9.2/36.8モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は2800であった。

合成例5 (TFEと $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

合成例4において、前記 $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)の9.2 gと前記 $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-1)の16.3 gを使用したほかは合成例4と同様にして反応を行ない、ついで合成例4と同様にして分離精製し、共重合体7.2 gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)/ $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-1)が

52/29/19モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3300であった。

実施例 1

合成例1～5で得た含フッ素共重合体の真空紫外吸収スペクトルを測定した。各合成例で得られた含フッ素共重合体の157nmにおける1 μm あたりの吸光度を表1に示す。

表 1

含フッ素共重合体	吸光度係数 (μm^{-1})
合成例 1	1.6
合成例 2	1.7
合成例 3	1.8
合成例 4	2.6
合成例 5	2.1

実施例 2 (耐ドライエッチング性の評価)

合成例1～5で得た含フッ素共重合体の10重量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液を調製し、この溶液をシリコンウェハー上にスピコートターを用いて膜厚が約200nmとなるように塗布した。110℃で1分間プリバークしてシリコン塗板を作製した。なお、この塗板の含フッ素共重合体膜の膜厚を光学式膜厚計 (大日本スクリーン印刷 (株) 製のラムダエース) で測定した。

このシリコン塗板を用い、つぎの条件でエッチング時間60秒間でエッチングを行なった。

(エッチング条件)

装置: IEM型エッチング装置 (東京エレクトロン (株) 製)

圧力: 30ミリトル

流量: Ar (400sccm) / C₄F₈ (11sccm) / O₂ (8sccm)

プラズマ条件：2000W、27MHz（上部電極）／1200W、
800kHz（下部電極）

Gap：20mm

温度：上部温度30℃、Wall温度40℃、電極温度-20℃

Back Pressure：10トール（center）／35トール（edge）

エッチング後の含フッ素共重合体膜の膜厚を光学式膜厚計（大日本スクリーン印刷（株）製のラムダエース）で測定し、エッチング前の膜厚からエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

比較として、ArFレジスト（住友化学工業（株）製のAX-431）のエッチング速度を同条件で同様にして測定した。また、ArFレジストのエッチング速度を1とし、合成例1～5の含フッ素共重合体のエッチングレート（RIE rate）を算出した。結果を表2に併せて示す。

表 2

含フッ素共重合体	エッチングレート (nm/min)	RIE rate
合成例1	90.2	0.95
合成例2	84.2	0.89
合成例3	86.3	0.91
合成例4	83.7	0.88
合成例5	85.1	0.90
ArFレジスト	95.0	1

実施例3

合成例2で得た含フッ素共重合体100重量部に光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート5重量部を添加し、PGMEAに溶解して調製した感光性組成物の溶液をシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布し、110℃で90秒間乾燥して厚さ0.1μmのレジスト膜を形成した。

このレジスト膜に対し F_2 エキシマーレーザー光（波長157 nm）を用い、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 角（ 1 cm^2 ）のスポットにフレイム露光を行なった。露光後、熱板上で 110°C で90秒間の加熱を施し、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）水溶液による現像処理を行なった。

以上のフレイム露光・加熱・現像処理を F_2 レーザー光の露光量を $0.1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ から $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ に変化させて同様に行なったところ、 $6.3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で 1 cm^2 のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例2で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いて上記操作を繰り返した。その結果、 $12\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で130 nmの微細パターンを作製することができた。このことから、合成例2で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

実施例4

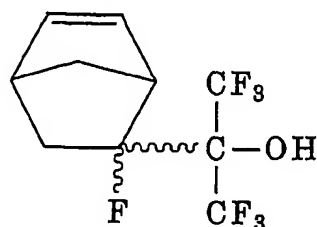
合成例2で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例4で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実施例3と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、 F_2 レーザー光によるフレイム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、 $2.1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で 1 cm^2 のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例4で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いて上記操作を繰り返した。その結果、 $3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で120 nmの微細パターンを作製することができた。このことから、合成例4で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

合成例6 (TFEとOH基含有含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた500mlのオートクレープにOH基含有含フッ素ノルボルネン(M2-1) :



の35.0g、HCFC-141bの250ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)6.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE52.0gを仕込み、40℃にて12時間、攪拌して反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.96MPaG(9.7kgf/cm²G)から0.91MPaG(9.2kgf/cm²G)まで低下した。

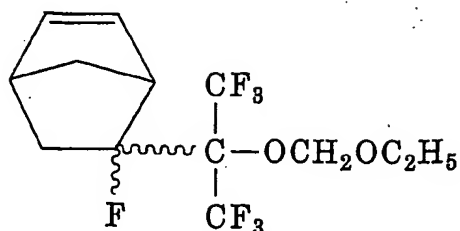
未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体6.0gを得た。

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/前記OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)が50/50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は5500であった。

合成例7 (TFEと-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

合成例6において、OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)に代えて、-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2) :



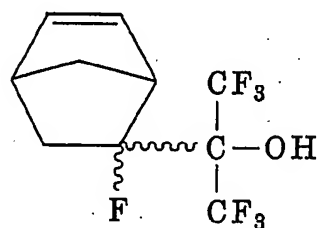
を40.0g使用したほかは合成例6と同様にして反応を行なったところ、反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.94MPaG(9.5kgf/cm²G)から0.91MPaG(9.2kgf/cm²G)にまで低下した。ついで合成例1と同様にして分離精製し、共重合体7.5gを得た。

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/前記-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)が50/50モル%の共重合体であった。

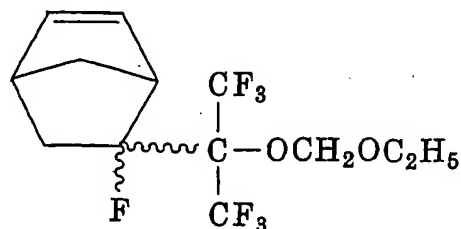
GPC分析により数平均分子量は4600であった。

合成例8(TFEと-OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた500mlのオートクレープに-OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)：



の18.3gと-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)：



の14.8g、HCFC-141bの250ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)6.6gを入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE52.0gを仕込み、40℃にて12時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体6.9gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)/ $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)が50/19/31モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3000であった。

合成例9 (TFEと $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

合成例8において $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)の24.5gと $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)の7.4g、TFEの52.5g、TCPの6.5gを用いた以外は合成例8と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製をおこない、共重合体7.2gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)/ $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)が50/40/10モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3200であった。

合成例10 (TFEと $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

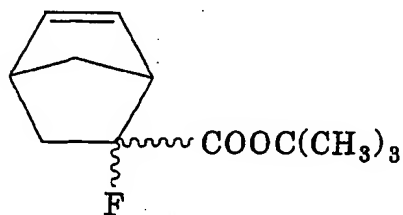
合成例 8 において $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) の 27.5 g と $-OCH_2OC_2H_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-2) の 3.7 g、TFE の 52.0 g、TCP の 6.5 g を用いた以外は合成例 8 と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製をおこない、共重合体 7.6 g を得た。

この共重合体の組成比は、 1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE / $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) / $-OCH_2OC_2H_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-2) が 50 / 46 / 4 モル% の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 3500 であった。

合成例 11 (TFE と $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-COOC(CH_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた 500 ml のオートクレープに前記 $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) の 24.5 g と $-COOC(CH_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) :



の 4.7 g、HCFC-141b の 250 ml、ビス (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) 6.5 g を入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブより TFE 52.0 g を仕込み、40℃ にて 12 時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで

再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 6.9 g を得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) / $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) が 50/40/10 モル% の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 3800 であった。

合成例 12 (TFE と $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 との共重合体の合成)

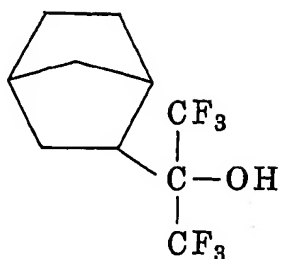
合成例 11 において $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) の 27.5 g と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) の 2.3 g、TFE の 52.0 g、TCP の 6.5 g を用いた以外は合成例 11 と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製をおこない、共重合体 7.3 g を得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) / $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) が 50/47/3 モル% の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 4000 であった。

合成例 13 (TFE と $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン との共重合体の合成)

合成例 6 において $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン (M2-1) にかえて、 $-\text{OH}$ 基含有ノルボルネン (N-2) :



の32.5gを用いた以外は合成例6と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製をおこない、共重合体4.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有ノルボルネン(N-2)が50/50モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3800であった。

実施例5、比較例1

合成例6、8~12（実施例5）、合成例13（比較例1）で得た含フッ素共重合体の真空紫外吸収スペクトルを測定した。各合成例で得られた含フッ素共重合体の157nmにおける1 μm あたりの吸光度を表3に示す。

表 3

	含フッ素重合体	吸光度係数 (μm^{-1})
実施例5	合成例6	0.93
	合成例8	1.10
	合成例9	0.76
	合成例10	0.90
	合成例11	1.90
	合成例12	1.47
比較例1	合成例13	1.50

実施例6（耐ドライエッチング性の評価）

合成例6、8～12で得た含フッ素共重合体を用い実施例2と同様にし、耐ドライエッチング性の評価を行った。

エッチング後の含フッ素共重合体膜の膜厚を光学式膜厚計（大日本スクリーン印刷（株）製のラムダエース）で測定し、エッチング前の膜厚からエッチング速度を算出した。結果を表4に示す。

比較として、ArFレジスト（住友化学工業（株）製のAX-431）のエッチング速度を同条件で同様にして測定した。また、ArFレジストのエッチング速度を1とし、合成例6、8～12の含フッ素共重合体のエッチングレート（RIE rate）を算出した。結果を表4に併せて示す。

表 4

含フッ素重合体	エッチングレート(nm/min)	RIE rate
合成例6	109.25	1.15
合成例8	106.4	1.12
合成例9	108.3	1.14
合成例10	104.5	1.10
合成例11	96.9	1.02
合成例12	100.7	1.06
ArFレジスト	95.0	1

実施例7、比較例2（現像液に対する溶解性の評価）

合成例6（実施例7）、合成例13（比較例2）で得た含フッ素重合体を用いて、それぞれ以下のようにして水晶振動子法（QCM法）により溶解速度を測定した。

（1）試料の作成：金でコートされた1インチΦの水晶振動子板に膜厚80nm反射防止膜（SHIPLEY社製、AR19）を形成し、その上に合成例6（または合成例13）で得た含フッ素重合体をPGMEAに溶解

させた溶液を塗布し約100nmの被膜を作成した。

(2) 溶解速度の測定：膜厚は水晶振動子の振動数により換算、測定する。上記、含フッ素重合体を塗布した水晶振動子板を2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) 水溶液に浸し、浸せきさせた時点から時間に対する被膜の膜厚変化を、振動数の変化により測定し、単位時間あたりの溶解速度 (nm/sec) を算出した。

結果を表5に示した。

表 5

	含フッ素重合体	溶解速度 (nm/s)
実施例7	合成例6	187.5
比較例2	合成例13	5.89

実施例8

合成例9で得た含フッ素共重合体100重量部に光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウム・パーフルオロブチルスルホネートの5重量部を添加し、PGMEAに溶解させ感光性組成物を調製した。反射防止膜 (SHIPLEY社製、AR19) を80nm塗布したシリコンウェハー上に前記感光性組成物をスピンコーターを用いて塗布し、110℃で90秒間乾燥して厚さ150nmのレジスト膜を形成した。

このレジスト膜に対しF₂エキシマーレーザー光 (波長157nm) を用い、1cm×1cm角 (1cm²) のスポットにフレイム露光を行なった。露光後、熱板上で110℃で90秒間の加熱を施し、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) 水溶液による現像処理を行なった。

以上のフレイム露光・加熱・現像処理をF₂レーザー光の露光量を0.1mJ/cm² から100mJ/cm² に変化させて同様に行なったところ、2.5mJ/cm² 以上の露光量で1cm² のスポットが完全に溶解

した。このことから、合成例9で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置（ウルトラテック社製157nmマイクロステッパ：Levenson Mask、 $NA/\sigma=0.6/0.30$ Conv.）を用いてパターンニング評価を行った。その結果、 $9mJ/cm^2$ の露光量で85nm、1:1L/Sの微細パターンを作製することができた。このことから、合成例9で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

実施例9

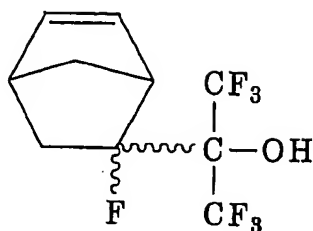
合成例9で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例12で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実施例8と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、 F_2 レーザー光によるフレーム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、 $2.5mJ/cm^2$ 以上の露光量で $1cm^2$ のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例12で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

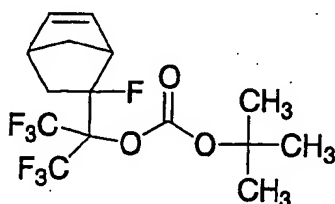
実施例8と同様、 F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いてパターンニング評価を行った。その結果、 $23mJ/cm^2$ の露光量で80nm、1:1L/Sの微細パターンを作製することができた。このことから、合成例12で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

合成例14（TFEと-OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と-O（C=O）OC（CH₃）₃基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成）

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた500mlのオートクレープに-OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体（M2-1）：



の 21.5 g と $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-3) :



の 12.4 g、 $\text{HCFCl}-141\text{b}$ の 250 ml、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート (TCP) の 6.5 g を入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブより TFE 52.0 g を仕込み、40℃にて6時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 9.2 g を得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) / $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-3) が 50/39/11 モル% の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 2900 であった。

合成例 15 (TFE と $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 と $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 との共重合体の合成)

合成例 14 において $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-

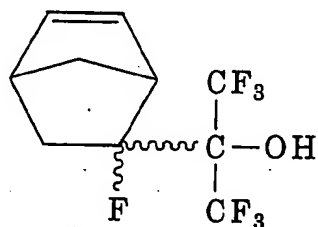
1) の 27.5 g と $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-3) の 4.2 g、TFE の 52.5 g、TCP の 6.5 g を用いた以外は合成例 14 と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製を行ない、共重合体 6.2 g を得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) / $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-3) が 50/46/4 モル% の共重合体であった。

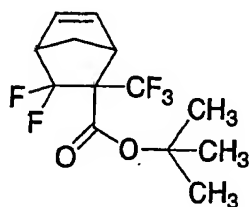
GPC 分析により数平均分子量は 2700 であった。

合成例 16 (TFE と $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 との共重合体の合成)

バルブ、圧カゲージ、攪拌器および温度計を備えた 500 ml のオートクレープに $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-1) :



の 15.3 g と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-3) :



の 17.3 g、HCF₃-141b の 250 ml、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート (TCP) の 6.6 g を入れ、

系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE 52.0 gを仕込み、40℃にて12時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体4.8 gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)/ $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-3)が50/36/14モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は2600であった。

合成例17 (TFEと $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

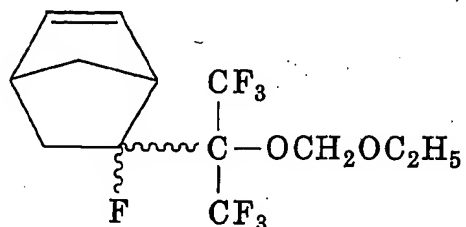
合成例16において $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)の26.0 gと $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-3)の5.2 g、TFEの52.5 g、TCPの6.5 gを用いた以外は合成例16と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製をおこない、共重合体5.2 gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-1)/ $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-3)が50/46/4モル%の共重合体であった。

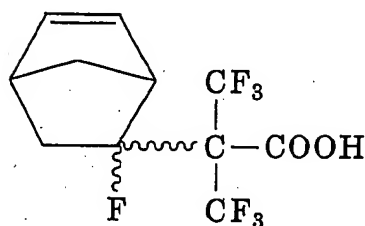
GPC分析により数平均分子量は2600であった。

合成例18 (TFEと $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-\text{COOH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた500mlのオートクレープに $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2) :



の29.6gと $-\text{COOH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-4) :



の3.5g、HCFCl-141bの250ml、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)の6.6gを入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE52.0gを仕込み、40℃にて12時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体4.5gを得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)/ $-\text{COOH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-4)が50/37/13モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3000であった。

合成例19 (TFEと $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘

導体と-COOH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

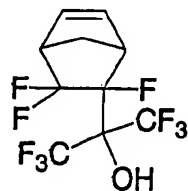
合成例18において-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)の33.3gと-COOH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-4)の1.8g、TFEの52.5g、TCPの6.5gを用いた以外は合成例18と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製を行ない、共重合体4.0gを得た。

この共重合体の組成比は、¹H-NMRおよび¹⁹F-NMR分析の結果より、TFE/-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-2)/-COOH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(N-4)が50/42/8モル%の共重合体であった。

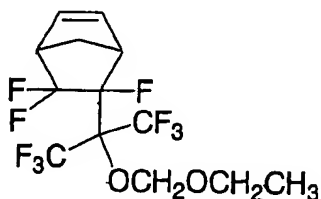
GPC分析により数平均分子量は2800であった。

合成例20 (TFEと-OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた500mlのオートクレープに-OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-4) :



の27.6gと-OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体(M2-5) :



の8.2g、HCFC-141bの250ml、ビス(4-tert-ブチルシ

クロヘキシル) パーオキシジカーボネート (TCP) の 6.6 g を入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブより TFE 52.0 g を仕込み、40℃にて12時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 4.1 g を得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/—OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-4) / —OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-5) が 50/39/11 モル%の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 2900 であった。

合成例 21 (TFE と —OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 と —OCH₂OC₂H₅ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 との共重合体の合成)

合成例 20 において —OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-4) の 31.1 g と —OCH₂OC₂H₅ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-5) の 4.1 g、TFE の 52.5 g、TCP の 6.5 g を用いた以外は合成例 20 と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製を行ない、共重合体 4.5 g を得た。

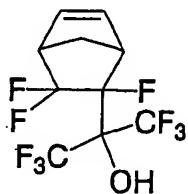
この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/—OH基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-4) / —OCH₂OC₂H₅基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-5) が 50/46/4 モル%の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 2700 であった。

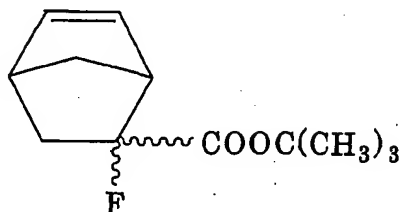
合成例 22 (TFE と —OH 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 と —COOC(CH₃)₃ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 との共重合体の合成)

バルブ、圧力ゲージ、攪拌器および温度計を備えた 500 ml のオート

クレープに $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-4) :



の24.2gと $-COOC(CH_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) :



の7.0g、HCFC-141bの250ml、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)の6.6gを入れ、系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりTFE52.0gを仕込み、40℃にて12時間攪拌して反応させた。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体4.8gを得た。

この共重合体の組成比は、 1H -NMRおよび ^{19}F -NMR分析の結果より、TFE/ $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-4) / $-COOC(CH_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) が50/25/25モル%の共重合体であった。

GPC分析により数平均分子量は3200であった。

合成例23 (TFEと $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体と $-COOC(CH_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体との共重合体の合成)

合成例22において $-OH$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-

4) の 31.0 g と $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) の 2.3 g、TFE の 52.5 g、TCP の 6.5 g を用いた以外は合成例 22 と同様にして重合反応、ポリマーの単離、精製を行ない、共重合体 5.0 g を得た。

この共重合体の組成比は、 ^1H -NMR および ^{19}F -NMR 分析の結果より、TFE/ $-\text{OH}$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (M2-4) / $-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 基含有含フッ素ノルボルネン誘導体 (N-1) が 50/39/11 モル% の共重合体であった。

GPC 分析により数平均分子量は 2900 であった。

実施例 10

合成例 14 ~ 23 で得た含フッ素共重合体の真空紫外吸収スペクトルを測定した。各合成例で得られた含フッ素共重合体の 157 nm における 1 μm あたりの吸光度を表 6 に示す。

表 6

含フッ素重合体	吸光度係数 (μm^{-1})
合成例 14	1.67
合成例 15	1.65
合成例 16	1.7
合成例 17	1.5
合成例 18	2.3
合成例 19	2.0
合成例 20	0.6
合成例 21	0.5
合成例 22	1.9
合成例 23	1.2

実施例 11

合成例 14 で得た含フッ素共重合体 100 重量部に光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウム・パーフルオロブチルスルホネートの 5 重量部

を添加し、PGMEAに溶解させ感光性組成物を調製した。反射防止膜（SHIPLEY社製、AR19）を80nm塗布したシリコンウェハー上に前記感光性組成物をスピナーを用いて塗布し、110℃で90秒間乾燥して厚さ150nmのレジスト膜を形成した。

このレジスト膜に対しF₂エキシマーレーザー光（波長157nm）を用い、1cm×1cm角（1cm²）のスポットにフレイム露光を行なった。露光後、熱板上で110℃で90秒間の加熱を施し、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）水溶液による現像処理を行なった。

以上のフレイム露光・加熱・現像処理をF₂レーザー光の露光量を0.1mJ/cm²から100mJ/cm²に変化させて同様に行なったところ、6.3mJ/cm²以上の露光量で1cm²のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例14で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

F₂レーザーを光源とする縮小投影露光装置（ウルトラテック社製157nmマイクロステッパ：Levenson Mask、NA/σ=0.6/0.30Conv.）を用いてパターニング評価を行なった。その結果、26mJ/cm²の露光量で85nm、1:1L/Sの微細パターンを作製することができた。このことから、合成例14で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

実施例12

合成例14で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例16で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実施例11と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、F₂レーザー光によるフレイム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、10mJ/cm²以上の露光量で1cm²のスポットが完全

に溶解した。このことから、合成例16で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

実施例11と同様にして、 F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いてパターンニング評価を行なった。その結果、 $56\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で 140 nm 、 $1:1\text{ L}/\text{S}$ の微細パターンを作製することができた。このことから、合成例16で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

実施例13

合成例14で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例19で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実施例11と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、 F_2 レーザー光によるフレーム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、 $2.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で 1 cm^2 のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例19で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

実施例11と同様にして、 F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いてパターンニング評価を行なった。その結果、 $13\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で 80 nm 、 $1:1\text{ L}/\text{S}$ の微細パターンを作製することができた。このことから、合成例19で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

実施例14

合成例14で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例20で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実施例11と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、 F_2 レーザー光によるフレーム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、 $3.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で 1 cm^2 のスポットが完

全に溶解した。このことから、合成例20で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

実施例11と同様にして、 F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いてパターニング評価を行なった。その結果、 $18\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で 80 nm 、 $1:1\text{ L}/\text{S}$ の微細パターンを作製することができた。このことから、合成例20で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

実施例15

合成例14で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例23で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実施例11と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、 F_2 レーザー光によるフレーム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、 $3.8\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で 1 cm^2 のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例23で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることが分かった。

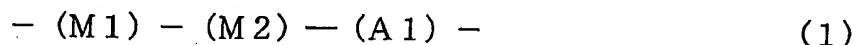
実施例11と同様にして、 F_2 レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いてパターニング評価を行なった。その結果、 $21\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で 80 nm 、 $1:1\text{ L}/\text{S}$ の微細パターンを作製することができた。このことから、合成例23で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることが分かった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、基板あるいは所定の層の上に、透明性や耐ドライエッチング性に優れた感光性層の極めて精細な微細レジストパターンを形成することができる。

請求の範囲

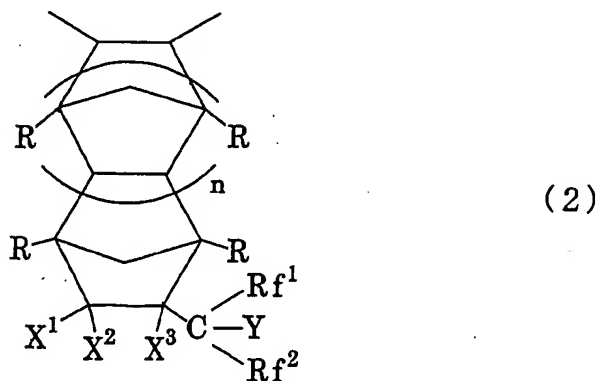
1. 基板あるいは基板上の所定の層の上に、少なくとも、光の照射により酸を発生する化合物と、含フッ素重合体とを含む感光性組成物を用いて感光性層を形成する工程と、前記感光性層の所定の領域に選択的にエネルギー線を照射して露光する工程と、前記露光後の感光性層を熱処理する工程と、前記熱処理後の感光性層を現像処理して、前記感光性層の露光部分または未露光部分を選択的に除去して微細パターンを形成する工程とを含む微細レジストパターン形成方法であって、該含フッ素重合体が式(1)：



(式中、

構造単位M1が、炭素数2または3のエチレン性単量体であって少なくとも1個のフッ素原子を有する単量体に由来する構造単位、

構造単位M2は、式(2)：

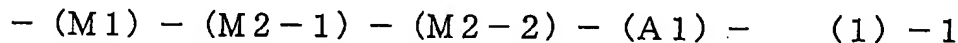


(式中、R f¹、R f² は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；Y はOH基または酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基；X¹、X²、X³ は同じかまたは異なり、H、F、Cl、炭素数1

～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基；Rは同じかまたは異なりHまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；ただし、 X^1 、 X^2 、 X^3 の少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでいてもよい含フッ素アルキル基である）で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、

構造単位A1は、構造単位M1およびM2と共重合可能な単量体（に由来する構造単位）で示され、 $M1 + M2 = 100$ モル%としたとき、 $M1 / M2$ が99/1～30/70モル%比であり、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位A1を0～98モル%含む数平均分子量が500～1000000の含フッ素重合体であることを特徴とする微細レジストパターン形成方法。

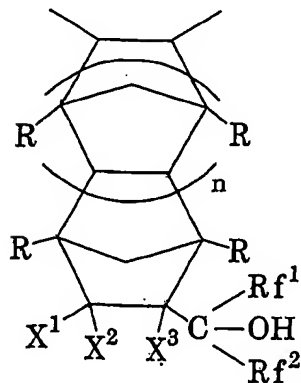
2. 含フッ素重合体が式（1）-1：



（式中、

構造単位M1は式（1）と同じ、

構造単位M2-1は式（2）-1

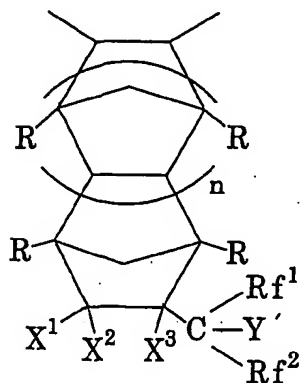


(2) - 1

（式中、 Rf^1 、 Rf^2 、R、 X^1 、 X^2 、 X^3 、nは式（2）と同

じ) で示される含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、

構造単位M2-2は式(2)-2

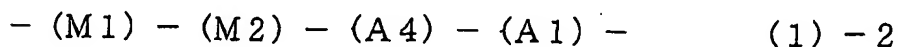


(2) - 2

(式中、Y' は酸を作用させることによって解離してOH基に変化する基、Rf¹、Rf²、R、X¹、X²、X³、nは式(2)と同じ)で示されるノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位、

構造単位A1は、構造単位M1およびM2-1、M2-2と共重合可能な単量体に由来する構造単位)で示され、M1 + (M2-1) + (M2-2) = 100モル%としたとき、M1 / ((M2-1) + (M2-2)) が70/30 ~ 30/70モル%比であり、かつ(M2-1) + (M2-2) = 100モル%としたとき、(M2-1) / (M2-2) が95/5 ~ 40/60モル%であり、構造単位M1を1 ~ 98モル%、構造単位M2-1を1 ~ 98モル%、構造単位M2-2を1 ~ 98モル%、構造単位A1を0 ~ 97モル%含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の微細レジストパターン形成方法。

3. 含フッ素重合体が式(1)-2:



(式中、

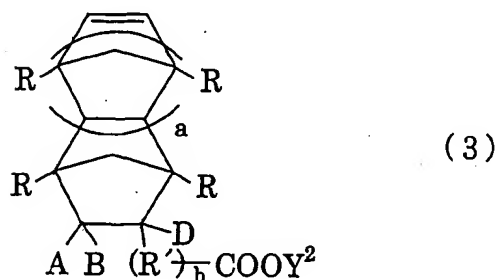
構造単位M1、M2は式(1)と同じ、

構造単位A4はM1を構成する含フッ素エチレン性単量体と共重合可能な環状の脂肪族不飽和炭化水素からなるものであって、さらにCOOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基 Y^2 を有する環状の脂肪族不飽和炭化水素に由来する構造単位、

構造単位A1は、構造単位M1、M2およびA4と共重合可能な単量体(に由来する構造単位)で示され、 $M1 + M2 + A4 = 100$ モル%としたとき $M1 / (M2 + A4)$ が $70 / 30 \sim 30 / 70$ モル%比であり、構造単位M1を1~98モル%、構造単位M2を1~98モル%、構造単位A4を1~98モル%、構造単位A1を0~97モル%含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の微細レジストパターン形成方法。

4. 式(1)-2の含フッ素重合体において構造単位A4がCOOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基 Y^2 を有するノルボルネン誘導体に由来する構造単位である請求の範囲第3項記載の微細レジストパターン形成方法。

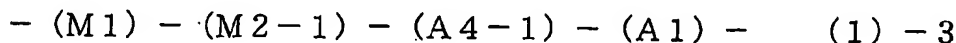
5. COOH基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基 $COOY^2$ を有するノルボルネン誘導体が式(3)



(式中、A、BおよびDはH、F、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10の含フッ素アルキル基、Rは互いに同じかまたは異なりHまたは炭素数1~10のアルキル基、 R' は炭素数1~20の2価の炭化水素基、炭素数1~20の含フッ素アルキレン基または炭素数2~

100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 a は0～5の整数、 b は0または1、 COOY^2 は COOH 基または酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基、ただし、 b が0または R' がフッ素原子を含まない場合はA、B、Dのいずれか1つはフッ素原子または含フッ素アルキル基である)で示されるものである請求の範囲第4項記載の微細レジストパターン形成方法。

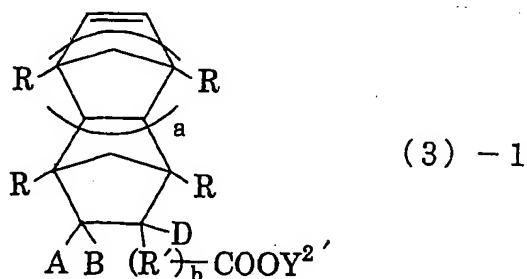
6. 含フッ素重合体が式(1)－3:



(式中、

構造単位M1、M2－1は請求の範囲第2項記載の式(1)－1と同じ、

構造単位A4－1は式(3)－1

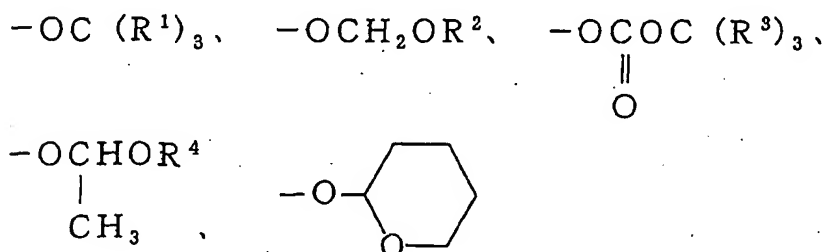


(式中、 COOY^2 は酸でカルボキシル基に変換できる酸解離性官能基、A、B、D、R、 R' 、 a および b は式(3)と同じ)で示されるノルボルネン誘導体に由来する構造単位、

構造単位A1は、構造単位M1、(M2－1)および(A4－1)と共重合可能な単量体に由来する構造単位)で示され、 $M1 + (M2 - 1) + (A4 - 1) = 100$ モル%としたとき、 $M1 / ((M2 - 1) + (A4 - 1))$ が70/30～30/70モル%比であり、かつ $(M2 - 1) + (A4 - 1) = 100$ モル%としたとき、 $(M2 - 1) / (A4 - 1)$ が95/5～40/60モル%であり、構造単位M1を1～98モル%、構造単位M2－1を1～98モル%、構造単位A4－1を1

～98モル%、構造単位A1を0～97モル%含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の微細レジストパターン形成方法。

7. 前記含フッ素重合体において、構造単位M1が、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体から得られた構造単位である請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
8. 構造単位M2、M2-1、M2-2が、式(2)、(2)-1、(2)-2における X^1 および X^2 がH、 X^3 がFまたは CF_3 である含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
9. 構造単位M2、M2-1、M2-2が、式(2)、(2)-1、(2)-2における X^1 および X^2 がF、 X^3 がFまたは CF_3 である含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位である請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
10. 構造単位M2、M2-1、M2-2が、式(2)、(2)-1、(2)-2における Rf^1 および Rf^2 が CF_3 である含フッ素アルコール構造を有するノルボルネン誘導体由来の構造単位である請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
11. 酸を作用させることによって解離してOH基に変える基が、



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素数 1～5 のアルキル基) で示される基から選ばれる基である請求の範囲第 1 項～第 5 項、第 7 項～第 10 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。

12. 前記エネルギー線として F_2 エキシマーレーザー光を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
13. 前記エネルギー線として ArF エキシマーレーザー光を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
14. 前記エネルギー線として KrF エキシマーレーザー光を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
15. 前記エネルギー線として高エネルギー電子線を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
16. 前記エネルギー線として高エネルギーイオンビームを用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
17. 前記エネルギー線としてエクス線を用いることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
18. 基板あるいは基板上の所定の層の上に、請求の範囲第 1 項～第 17 項のいずれかに記載の方法により微細レジストパターンを形成したあと、この微細レジストパターンを介して前記基板あるいは前記所定の層をエッチングすることにより所望の回路パターンを形成する工程を含むことを特徴とする微細回路パターン形成方法。

1/1

FIG. 1(a)

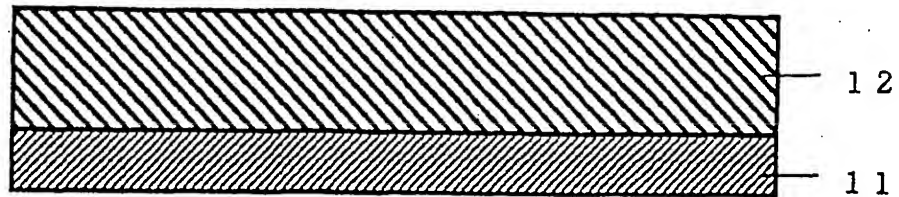


FIG. 1(b)

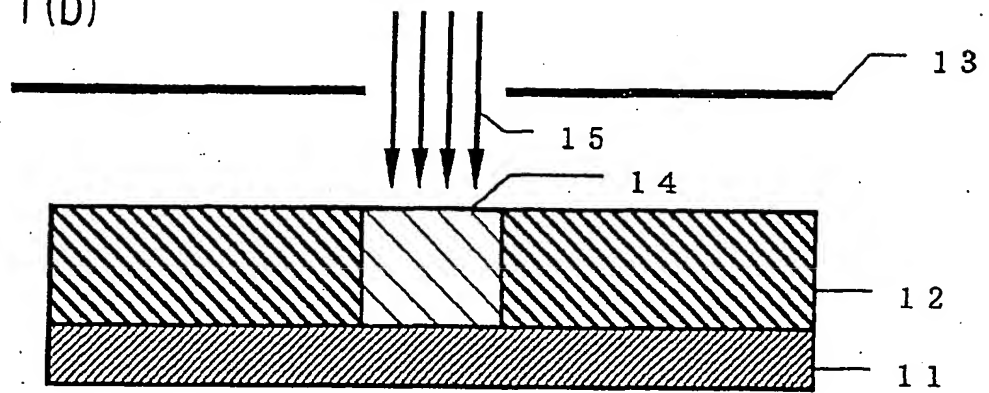


FIG. 1(c)

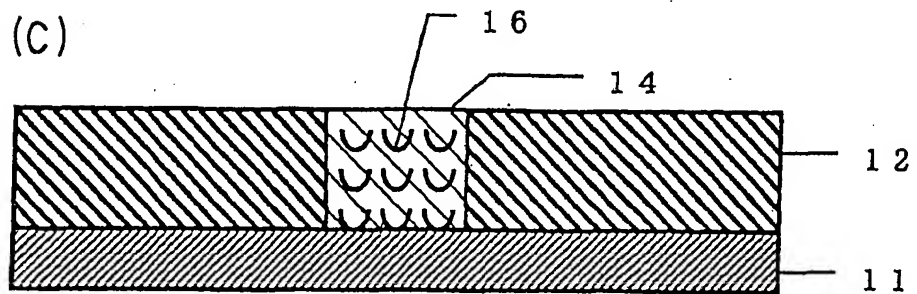
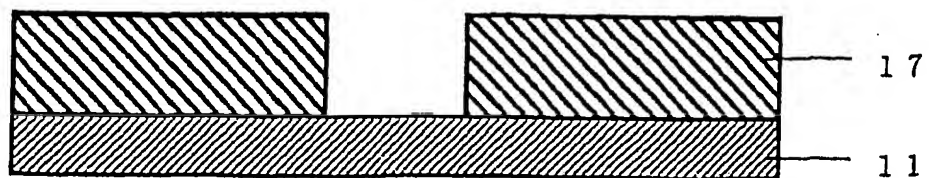


FIG. 1(d)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-169287 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Claims (Family: none)	1-18
P, Y	JP 2002-155117 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims (Family: none)	1-18
P, Y	EP 1164434 A (JSR Corp.), 19 December, 2001 (19.12.01), Abstract; Claims & JP 2002-72484 A & US 2002/0009668 A	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2002 (16.10.02)Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07113

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 01/74916 A (Daikin Industries, Ltd.), 11 October, 2001 (11.10.01), Claims 128 to 140 & AU 200144719 A	1-18
Y	WO 00/67072 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 09 November, 2000 (09.11.00), Claims & EP 1183571 A	1-18
Y	WO 00/25178 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 04 May, 2000 (04.05.00), Claims & EP 1141777 A & JP 2002-528766 A & US 6026934 A	1-18
A	JP 2000-292926 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 October, 2000 (20.10.00), Claims (Family: none)	1-18
A	EP 789278 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 13 August, 1997 (13.08.97), Abstract; Claims & JP 10-111569 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ G03F 7/039, H01L 21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P 2002-169287 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.06.14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-18
P, Y	J P 2002-155117 A (信越化学工業株式会社) 2002.05.28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-18
P, Y	EP 1164434 A (JSR Corporation) 2001.12.19, Abstract, Claims, & J P 2002-72484 A & US 2002/0009668 A	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎

2M

9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, Y	WO 01/74916 A (ダイキン工業株式会社) 2001. 10. 11, 請求の範囲128~140 & AU 200144719 A	1-18
Y	WO 00/67072 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2000. 11. 09, Claims & EP 1183571 A	1-18
Y	WO 00/25178 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2000. 05. 04, Claims & EP 1141777 A & JP 2002-528766 A & US 6026934 A	1-18
A	JP 2000-292926 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 10. 20, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-18
A	EP 789278 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) 1997. 08. 13, Abstract, Claims, & JP 10-111569 A	1-18